



**Sofia Moura Perdigão Gonçalves**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Desenvolvimento de Novas Formulações Sustentáveis de Tintas Aquosas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheira Maria García, Resiquímica,  
Resinas Químicas, SA.

Júri:

Presidente: Professora Doutora Susana Filipe  
Barreiros, Professora Associada  
com Agregação da Faculdade de  
Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa

Arguentes: Doutor Jorge Moniz dos Santos,  
Resiquímica, Resinas Químicas,  
SA

Vogais: Engenheira Maria España,  
Resinas Químicas, SA



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Março, 2015**

**Sofia Moura Perdigão Gonçalves**

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

## **Desenvolvimento de Novas Formulações Sustentáveis de Tintas Aquosas**

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheira Maria García, Resiquímica, Resinas Químicas, SA.

Júri:

Presidente: Professora Doutora Susana Filipe Barreiros, Professora Associada com Agregação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Doutor Jorge Moniz, Resiquímica, Resinas Químicas, SA

Vogais: Engenheira Maria España, Resinas Químicas, SA

Março, 2015



### **Desenvolvimento de Novas Formulações Sustentáveis de Tintas Aquosas**

Copyright © Sofia Moura Perdigão Gonçalves, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*Gostaria de dedicar este trabalho aos meus pais por sempre me terem ensinado a dar o melhor de mim, quaisquer que sejam as circunstâncias.*



## Agradecimentos

Gostaria de agradecer a oportunidade que me foi dada ao realizar o estágio no âmbito da Dissertação de Engenharia Química e Bioquímica em ambiente empresarial. A realização deste trabalho não seria possível sem o apoio e colaboração de algumas pessoas.

Assim, gostaria de agradecer ao administrador da Resiquímica, Dr. Marcos Lagoa, e à Eng<sup>a</sup>. Susana Carvalho a possibilidade de realizar este estágio.

À minha orientadora da empresa, Eng<sup>a</sup>. Maria España, por todo o apoio que me deu, pela disponibilidade e pelos conhecimentos que me passou.

Agradeço à Professora Ana Ramos, pela ajuda e disponibilidade apesar do seu pouco tempo.

Aos meus colegas Artur Correia, Abílio Pereira e Marta Santos pela boa disposição constante, por tudo o que me ensinaram e por toda a disponibilidade demonstrada em ajudar. À D. Madalena pela sua alegria e boa disposição.

A todos os restantes colegas dos *Laboratório de Controlo de Qualidade* e *Laboratório de Investigação e Desenvolvimento* por me terem recebido de braços abertos, pela simpatia e disponibilidade. À Eng<sup>a</sup>. Ana Mourão, Eng<sup>a</sup> Conceição Mouro, ao Eng.<sup>o</sup> Jorge Moniz e à Eng<sup>a</sup> Catarina Ralheta pela simpatia e ajuda.

Aos estagiários que partilharam esta experiência comigo, agradeço o companheirismo e a entreaajuda.

Aos meus amigos por todo o incentivo e apoio nesta etapa.

Ao Mica por todo o seu apoio, motivação, paciência e pela ajuda na revisão final dos textos.

Aos meus pais e à minha irmã por todo apoio, preocupação e ajuda na fase final.





## Resumo

O presente estudo pretendeu desenvolver e caracterizar novas formulações de tintas baseadas em dispersões aquosas de acetato de vinilo produzidas na Resiquímica, a maior produtora de dispersões poliméricas em Portugal. A tinta contém como constituintes resinas, solventes, pigmentos, cargas e aditivos, em cada um destes grupos existem múltiplas opções de escolha, com funções específicas, os quais são adicionados em quantidades relativas. Uma formulação orientativa (F.O.) descreve, segundo normas específicas, quais as matérias-primas, que quantidades devem ser adicionadas das mesmas e a ordem pela qual devem ser acrescentadas.

Atualmente existe uma enorme quantidade e variedade de tintas no mercado português cujas formulações têm vindo a ser modificadas ao longo dos anos. Como tal, a Resiquímica decidiu proceder a uma reavaliação e adequação de algumas F.O. utilizadas nos seus laboratórios para permitir uma atualização às condições atuais do mercado.

O objetivo específico da presente dissertação é adequar as F.O. de uma tinta mate e de uma tinta interior-exterior fabricadas para atingir as características de um produto de mercado. Numa primeira etapa realizou-se uma extensa pesquisa e análise das formulações atualmente existentes, o que permitiu definir as alterações a realizar nos dois tipos de tinta. Em seguida, após os objetivos definidos, foram efetuadas modificações por tentativa e erro. Após a produção de cada nova formulação foram executados um conjunto de métodos de caracterização para avaliar as propriedades da mesma e em face dos resultados proceder a modificações de forma a atingir as características pretendidas. Finalmente, compararam-se os resultados obtidos com as propriedades conhecidas das tintas com importância no mercado.

No presente estudo, ficaram a conhecer-se as médias dos parâmetros essenciais numa tinta do mercado português (Resíduo sólido, Teor em orgânicos e carbonatos, Densidade e Viscosidade). Concluiu-se ainda que é possível produzir os dois tipos de tinta, tinta interior mate e interior-exterior, de acordo com os parâmetros do mercado, com uma quantidade de ligante de 23% e 13%, respetivamente. As novas formulações apresentam algumas melhorias quanto às propriedades do produto aplicado em relação a algumas das tintas mais representativas do mercado.

**Palavras-chave:** Tinta, Formulação orientativa, Mercado, Mate, Interior-exterior



## Abstract

The paint holds as constituents: resins (dispersion), solvent, pigments, fillers and additives, where within each of these groups there are multiple options to choose from, with specific functions and added in relative amounts. A representative formulation (*Formulação orientativa*-F.O.) describes, according to specific rules, which are the raw materials, their amounts and the order in which they should be added.

Currently there is a vast amount and variety of paints in the Portuguese market which formulations have been modified over the years. As such, Resiquímica, the largest producer of polymer dispersions in Portugal decided to reassess and adequate some of the F.O. used in their laboratories to allow an update to current market conditions.

The specific aim of this work is to adapt the indicative formulations (F.O.) of an indoor-outdoor paint and a matt paint made with a dispersion produced in Resiquímica to achieve the characteristics of a market product. In a first step was conducted extensive research and analysis of the existing formulations, which allowed defining changes to be carried out in these two types of paint. Then after the set objectives, changes were made by trial and error. After the production of each formulation, the standard characterization methods were run, as well as others more specific, to evaluate its properties. In face of the results, modifications were made to achieve the desired characteristics. Finally, the obtained results were compared with the known properties of paints that are relevant in the market.

In the present study, some conclusions were drawn about the medium parameters relevant in the Portuguese paint market, including, organic and carbonate contents, solids content, density and viscosity.

It was also concluded that it is possible to produce the two types of paints, indoor-outdoor paint and a matt paint, according to market parameters, with a particular amount of binder 23% and 13%, respectively. These new formulations present some improvement regarding the properties of the product applied compared to some of the paints representing the market.

**Key-Words:** Paint, representative formulation, Market, Mate, indoor-outdoor



# Índice Geral

Índice de Figuras.....	xv
Índice de Tabelas.....	xvii
Índice de Abreviaturas.....	xix
1 Enquadramento do trabalho e objetivos.....	1
2 Introdução .....	3
2.1 A empresa Resiquímica e a sua história .....	3
2.2 Actividade da empresa e descrição.....	4
3 Introdução às tintas.....	5
3.1 Dispersões Aquosas.....	5
3.1.1 Principais constituintes .....	5
3.1.2 Polimerização em emulsão.....	8
3.2 Constituintes da tinta .....	9
3.2.1 Solvente.....	9
3.2.2 Ligante.....	9
3.2.3 Pigmentos.....	11
3.2.4 Cargas .....	12
3.2.5 Aditivos .....	14
3.3 Propriedades importantes.....	18
3.3.1 Teor de sólidos .....	18
3.3.2 PVC e CPVC .....	18
3.3.3 Viscosidade .....	20
3.3.4 Propriedades óticas.....	20
3.3.5 Resistência às intempéries.....	22
3.3.6 Defeitos na aplicação .....	23
3.3.7 Resistência à esfrega .....	23
3.3.8 Teor em COV.....	24
3.4 Classificação das tintas estudadas.....	25
3.4.1 Tinta interior mate.....	25
3.4.2 Tinta interior-exterior.....	26
3.5 Ecolabel aplicado às tintas: Necessidade e objetivos .....	27

3.6	Formulação de tintas .....	28
3.7	Produção de tintas aquosas .....	28
4	Parte experimental .....	31
4.1	Levantamento do mercado .....	31
4.2	Planeamento de experiências e determinação das formulações orientativas .....	41
4.2.1	Tinta interior-exterior:.....	41
4.2.2	Tinta interior Mate.....	42
4.3	Métodos de ensaio .....	45
5	Apresentação e discussão dos resultados experimentais.....	47
5.1	Tinta Interior-Exterior .....	47
5.2	Tinta Interior Mate .....	57
6	Conclusões .....	65
6.1	Trabalhos Futuros .....	66
7	Bibliografia .....	67
	Anexos .....	69

## Índice de Figuras

Figura 3.1- Representação esquemática de um filme seco com PVC crítico [9] .....	19
Figura 3.2-Interação da luz com um filme de tinta e substrato (Adaptado de [18]) .....	21
Figura 3.3- Efeito <i>doughnut</i> da dispersão [9] .....	29
Figura 3.4- Processo de formação de filme- coalescência. Adaptado de [25].....	30
Figura 4.1- Médias e respetivos desvios padrões dos Resíduos sólidos, teor em orgânicos e carbonatos para os diferentes tipos de tintas .....	33
Figura 4.2- Médias e respetivos desvios padrões dos teores em orgânicos, carbonatos e resíduos sólidos no mercado espanhol.....	33
Figura 4.3- Teor em orgânicos e carbonatos nos diferentes tipos de tintas em Portugal e Espanha .....	34
Figura 4.4- Médias dos teores em resíduos sólidos nos diferentes tipos de tintas em Portugal e Espanha .....	35
Figura 4.5- Viscosidades médias e respetivos desvios padrões nos diferentes tipos de tintas em Portugal e Espanha.....	35
Figura 4.6- Densidades médias e respetivos desvios padrões nos diferentes tipos de tintas em Portugal e Espanha.....	36
Figura 4.7- Comparação do teor de sólidos nos trabalhos realizados na Resiquímica-RQ (pontos) e no Mercado português e espanhol (barras verticais) .....	39
Figura 4.8- Comparação das Viscosidades Stormer .....	40
Figura 4.9- Comparação das Densidades médias .....	40
Figura 5.1- Resultados do ensaio de Estabilidade à armazenagem das formulações M,O,Q.....	54
Figura 5.2- Resultados do ensaio de Estabilidade à armazenagem (28d) das formulações F,G,H .	61
Figura 0.1-Viscosímetro de Stormer.....	73
Figura 0.2- Viscosímetro de Brookfield .....	74
Figura 0.3- Viscosímetro ICI- Cone e Placa .....	74
Figura 0.4- Picnómetro.....	75
Figura 0.5- Espectrofotómetro <i>BYK-Gardner</i> e filme de tinta em placa de vidro .....	76
Figura 0.6- Carta de contraste com um filme de 300 µm de espessura aplicado.....	78
Figura 0.7- Avaliação da tensão de película (Adaptado de MR577) .....	79
Figura 0.8- Bloco metálico <i>Meier Gauge</i> com filme de tinta contendo fissuras .....	79
Figura 0.9- Desgaste num filme submetido a Esfrega húmida .....	80





## Índice de Tabelas

Tabela 3.1- Índices de Refração de diversos materiais ( [9] [19]) .....	22
Tabela 3.2- Limites máximos de COV e COSV para as diferentes classificações de tintas (adaptado da diretiva 2014/312/EU).....	24
Tabela 3.3- Principais tipos de tinta (adaptado de [9]) .....	25
Tabela 4.1- Divisão do tipo de tinta de acordo com percentagem de ligante .....	31
Tabela 4.2- Caraterísticas para os três tipos de tinta no mercado ibérico.....	32
Tabela 4.3- Resultados obtidos para seis marcas de tintas portuguesas .....	37
Tabela 4.4- Representação dos valores médios dos parâmetros em estudo utilizados no mercado português .....	38
Tabela 4.5- Médias dos parâmetros analisados para os diferentes tipos de tintas de marcas espanholas.....	38
Tabela 4.6- Representação dos valores médios dos parâmetros em estudo utilizados no mercado espanhol.....	39
Tabela 4.7-Comparação de propriedades da formulação Resiquímica e da formulação de mercado para tinta interior-exterior .....	41
Tabela 4.8-Modificações iniciais na formulação base de uma tinta interior-exterior.....	42
Tabela 4.9- Comparação de propriedades da formulação Resiquímica e da formulação de mercado para tinta mate .....	42
Tabela 4.10- Modificações iniciais na formulação base de uma tinta interior mate .....	43
Tabela 4.11 Cargas utilizadas no presente estudo e as suas principais caraterísticas [5][9][12][19] .....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
Tabela 4.12-Métodos de ensaio utilizados .....	45
Tabela 5.1- Resultados iniciais das formulações A-H .....	47
Tabela 5.2-- Resultados obtidos das propriedades do produto aplicado das formulações A-H .....	48
Tabela 5.3- Resultados do Envelhecimento artificial acelerado em QUV para A-H .....	50
Tabela 5.4- Resultados obtidos das propriedades iniciais das formulações I-Q .....	50
Tabela 5.5- Resultados obtidos do produto aplicado das formulações I-Q .....	51
Tabela 5.6-Resultados do Envelhecimento artificial acelerado para I-Q .....	53
Tabela 5.7-Resultados do ensaio de Estabilidade acelerada à armazenagem .....	54
Tabela 5.8- Comparação das melhores tintas (M,O,Q) com duas tintas de mercado portuguesas ..	55
Tabela 5.9- Resultados obtidos das propriedades iniciais das formulações A-H .....	57
Tabela 5.10- Resultados obtidos das propriedades do produto aplicado das formulações A-H .....	58
Tabela 5.11-Resultados do ensaio de Estabilidade acelerada à armazenagem .....	60
Tabela 5.12- Comparação das melhores tintas (F,G,H) com três tintas de mercado portuguesas ..	62
Tabela B.0.1- Resultados dos ensaios MR516 e MR503 na TIE .....	83
Tabela B.0.2- Resultados dos ensaios MR516 e MR503 na TM.....	83



## Índice de Abreviaturas

ATA - Laboratório de Assistência Técnica e Aplicação

CMC - Concentração micelar crítica

COV - Compostos orgânicos voláteis

COSV - compostos orgânicos semi-voláteis

DIN - Instituto Alemão para Normatização (Deutsches Institut für Normung e.V.)

F.O. - Formulação orientativa

HASE - Hydrophobically modified alkali-swellaable emulsion

HEUR - Hydrophobically modified ethoxylated urethanes

ISO - International Organization for Standardization

PVC - Concentração de pigmentos em Volume

QUV - Câmara de ensaios ultravioleta

RC - Razão de contraste

REH - Resistência à esfrega húmida

RQ - Resiquímica

RS - Resíduo sólido

T<sub>g</sub> - Temperatura de transição vítrea

TIE - Tinta Interior-Exterior

TM - Tinta Mate

TMFF - Temperatura mínima de formação de filme

TMP - Tamanho médio de partícula

TiO<sub>2</sub> - Dióxido de titânio

VAM - Monómero de Acetato de Vinilo

VeOVA - Versatato de Vinilo

VINA - Acetato de Vinilo

Δb - Amarelecimento

ΔE - Diferença de cor





# 1 Enquadramento do trabalho e objetivos

Segundo a norma Portuguesa NP EN 971-1:1997, uma tinta é: um produto de pintura pigmentado, líquido, em pasta ou em pó, que quando aplicado num substrato, forma uma película opaca dotada de propriedades protetoras, decorativas ou propriedades específicas.

Atualmente existe uma enorme quantidade e variedade de tintas no mercado português cujas formulações têm vindo a ser modificadas ao longo dos anos. Além disso, a necessidade de redução de custos estimula os fabricantes a reavaliar e renovar constantemente os processos produtivos. Como tal, há necessidade de uma reavaliação e adequação das formulações orientativas utilizadas no laboratório de Aplicação e Assistência Técnica da Resiquímica (RQ), de acordo com o mercado das tintas em Portugal.

A tinta detém como constituintes resinas, solventes, pigmentos, cargas e aditivos, onde dentro de cada um destes grupos existem múltiplas opções de escolha, com funções específicas e adicionadas em quantidades relativas. Uma formulação orientativa (F.O.) descreve, segundo normas específicas, quais as matérias-primas, que quantidades devem ser adicionadas das mesmas e a ordem pela qual devem ser acrescentadas. Para além disso, ainda inclui os testes e ensaios a realizar para controlar a qualidade da tinta.

Com o conhecimento tecnológico que se alcançou nos dias de hoje, é essencial que se conheçam as interações de todos os componentes das formulações. É fundamental compreender a contribuição de cada um para o desempenho e o uso final específico da tinta, de modo a proporcionar produtos característicos para cada aplicação segundo as necessidades do mercado das tintas.

O objetivo específico da presente dissertação é adequar as formulações orientativas de uma tinta mate e de uma tinta interior-exterior fabricadas com a dispersão aquosa Polidisp 7241 para atingir as características de um produto de mercado. Este objetivo será alcançado numa primeira etapa através de uma extensa pesquisa e análise das formulações atualmente existentes, o que permitirá definir as alterações a realizar nos dois tipos de tinta, as quais após a pesquisa efetuada se concluiu serem:

## **Na tinta interior-exterior:**

- Aumentar o teor em ligante de 8,5% para aproximadamente 13-14%
- Diminuir o teor em sólidos de 61% para ≈57-58%
- Diminuir para metade o teor em carbonatos (de 34% para 15%)
- Diminuir a densidade e manter a viscosidade

## **Na tinta interior mate:**

- Aumentar a quantidade de ligante de 5,5% para aproximadamente 7-8%
- Diminuir o teor em carbonatos de 32% para 28-30%, mantendo o teor de sólidos
- Aumentar a densidade e manter a viscosidade

Numa segunda etapa, partindo-se das formulações base dos dois tipos de tinta, modificaram-se as propriedades mais significativas referidas anteriormente (teor em ligante) e fez-se variar outros componentes de modo a atingir os melhores resultados para as tintas. Após a produção de cada tinta foram efetuados um conjunto de métodos de rotina e outros de carácter exaustivo cujos resultados permitiram retirar conclusões para alcançar as formulações finais.

Este trabalho é de grande interesse para a Resiquímica, visto que é uma empresa produtora de dispersões aquosas, cuja aplicação é essencialmente a indústria das tintas, para a qual têm que possuir a maior adequação, a fim de garantir as suas especificações.



## **2 Introdução**

### **2.1 A empresa Resiquímica e a sua história**

A Resiquímica - Resinas Químicas, S. A. foi constituída em Janeiro de 1957, com um primeiro nome de Resintela, adotando a sua atual denominação em 1961. Esta foi formada através da parceria das empresas Socer – Sociedade Central de Resinas, SARL- Sepulchre, Lda e Reichhold Chemie AG. A Socer participava no seu capital a 25 % e foi o grande impulsionador da empresa com o objetivo de promover maior valor acrescentado ao produto de base da sua actividade de extração da resina do pinheiro: a colofónia.

Em Fevereiro de 1963, a Socer-Sociedade Central de Resinas, a SARL e a Hercules Powder Company Limited, passaram a ser as únicas associadas apresentando quotas iguais. Iniciou-se, assim, uma nova fase de expansão da empresa através da produção de novos tipos de resinas, como resinas alquídicas e algumas resinas de poliéster, destinadas às mais variadas áreas industriais.

Em Julho de 1966, deu-se a entrada do grupo Hoechst que abriu novas perspectivas de expansão. As duas anteriores sócias cederam 50 % da respetiva quota à nova sócia. Assim, os sócios da Empresa: Hoechst, Socer e Hercules Powder Company, Ltd. passaram a deter quotas correspondentes a 50, 25 e 25 %, respetivamente, do capital social da empresa. A ligação à Hoechst AG foi de extrema importância visto que era, à data, a maior empresa química mundial e que deteve dois terços do capital da Resiquímica durante mais de 30 anos.

Em Novembro de 1971 a Hercules Powder Company Ltd, cedeu a sua quota de sócia à Hoechst e à Socer, tendo o capital social passado a ser repartido entre as duas com 67 e 33%, respetivamente.

Em 1997, a Clariant International, Ltd adquiriu a totalidade da quota da Hoescht AG e nesse mesmo ano a empresa foi certificada pela Associação Portuguesa de Certificação (APCER), de acordo com o referencial NP EN ISO 9001.

Em Dezembro de 2002, a Socer -grupo familiar atualmente nas suas 3ª e 4ª gerações - que detinha 33 % do capital social, adquiriu a totalidade do capital através da venda por parte do Grupo Clariant, tornando-se no único detentor do capital da Resiquímica, Resinas Químicas, Lda. No ano seguinte, a Resiquímica passa a Sociedade Anónima, passando a designar-se por Resiquímica- Resinas Químicas S.A e empregando atualmente cerca de 135 pessoas.

A sua gama de produtos foi evoluindo ao longo de mais de 50 anos e concentra-se em resinas alquídicas (Polikyd), emulsões aquosas de polímeros (Polidisp), poliésteres insaturados (Resipur) e resinas acrílicas de base solvente (Resicryl) [1] [2].

## **2.2 Atividade da empresa e descrição**

A Resiquímica é, atualmente, responsável pela produção em larga escala de uma vasta gama de resinas, emulsões e aditivos, destinadas às indústrias de tintas, adesivos, vernizes, têxteis, materiais compósitos e laticínios. As dispersões aquosas e resinas sintéticas são destinadas ao fabrico de tintas e vernizes para o sector da construção civil e indústrias metalomecânicas, de mobiliário, automóvel, gráfica e naval. A gama de resinas da Resiquímica é produzida em duas áreas de produção distintas que, devido ao crescente investimento, estão equipadas com as mais recentes tecnologias. Atualmente, todo o complexo industrial ocupa uma área com cerca de 67.000 m<sup>2</sup>.

A Resiquímica dispõe de três laboratórios, abastecidos dos recursos mais avançados para as suas áreas de atividade: Controlo de Qualidade (LCQ) - onde é analisada a matéria-prima e o produto acabado, Assistência Técnica e Aplicação (LAT) e Investigação e Desenvolvimento (LID) - onde se desenvolvem novos produtos e se produzem outros a pequena escala. No LAT, onde foi realizado este trabalho experimental, são feitos ensaios a produtos formulados. O objetivo deste laboratório é proporcionar um contacto estreito com o mercado, através da realização de testes de acordo com normas nacionais e internacionais e formulações orientativas.

A adequação dos produtos e serviços às necessidades de mercado, encontra-se consolidada de forma visível através da certificação do sistema de gestão da qualidade e um sistema de gestão ambiental da empresa de acordo com as normas ISO 9001 e NP EN ISO 14001, respetivamente.

A empresa possui uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR), ampliada em 1999, com o intuito de minimizar a produção de resíduos, o consumo de recursos naturais e a produção de efluentes líquidos [2].

## 3 Introdução às tintas

### 3.1 Dispersões aquosas

Os polímeros podem formar-se através de vários tipos de polimerização: em solução, em massa, em suspensão e em dispersão (emulsão). A dispersão resultante da polimerização em emulsão é muitas vezes denominada de látex (especialmente se for proveniente de uma borracha sintética) ou uma emulsão.

Uma dispersão aquosa é um sistema heterogéneo composto por duas fases: uma sólida- o polímero insolúvel em água- dispersa numa fase líquida, normalmente água. As partículas são macromoléculas agregadas com elevadas massas moleculares, baixa viscosidade e um teor de sólidos alto e estão estabilizadas devido à ação de outros agentes como os colóides protetores ou emulsionantes [3] O meio aquoso facilita a agitação e transferência de massa tornando o processo mais seguro e ambientalmente mais sustentável. Além disso, permite uma produção rápida, facilidade de aplicação e segurança no manuseamento, resultando em produtos mais económicos [4].

Exemplos de polímeros nesta forma são as dispersões acrílicas puras, estireno-acrílicas, vinílicas-acrílicas, vinílicas-butadieno, poliuretanos e algumas resinas epoxídicas.

#### 3.1.1 Principais constituintes

As dispersões aquosas são constituídas por:

- Água;
- Monómeros;
- Iniciadores;
- Surfatantes.

A **água** é a matéria-prima presente em maior quantidade e representa a fase contínua da dispersão. Esta permite a dissolução dos colóides protetores, emulsionantes e dos iniciadores, contribuindo ainda para a dissipação do calor de reação. É importante o controlo da sua dureza (íões cálcio e magnésio). Se a dureza for elevada, poderá ocorrer a desativação dos emulsionantes, se por outro lado for baixa, poderá provocar a “hiperactivação” dos emulsionantes, e consequentemente um aumento na viscosidade [3].

Todos os **monómeros** são insaturados, ou seja, têm uma dupla ligação entre dois átomos de carbono, através da qual se ligam entre si para formarem o polímero. Os monómeros estão geralmente estabilizados por inibidores com o objetivo de prevenir a reação fora do reator. As

suas características determinam as propriedades que o polímero irá apresentar. Os monómeros mais comuns são os ésteres vinílicos (acetato de vinilo, VAM, e versatato de vinilo, VeoVa).

Os **monómeros** podem dividir-se em dois grupos, dependendo da dureza do filme que originam:

- Monómeros duros (por exemplo: acetato de vinilo, estireno, metacrilato de metilo e acrilato de etilo);
- Monómeros macios (por exemplo: VeoVa, acrilato de butilo e ésteres maleicos ou fumáricos).

Os monómeros também podem ser classificados como: **Estabilizadores** que têm a função de estabilizar o polímero, visto que formam uma esfera hidrofílica em torno da partícula e podem atuar como colóides protetores internos. Exemplo destes monómeros são o ácido metacrílico, acrilamida e a metacrilamida, entre outros. **Reticulantes** que são responsáveis pela otimização de certas propriedades na aplicação como resistência à esfrega húmida.

As propriedades das películas e revestimentos obtidos a partir de dispersões dependem principalmente da composição do polímero, do sistema de estabilização e do tamanho de partícula. O tipo de polímero determina as propriedades da película, a resistência à hidrólise e em certa medida, a resistência à água, a inflamabilidade e propriedades mecânicas tais como a flexibilidade, o alongamento na rutura e a resistência à tração [5].

De modo a obterem-se polímeros com propriedades equilibradas (dureza intermédia) deve-se procurar combinar monómeros macios com duros. A dureza do monómero depende da TMFF (temperatura mínima formação do filme) e da  $T_g$  (temperatura de transição vítrea). A temperatura mínima à qual as partículas se fundem para formar um filme (TMFF) está relacionada com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e deverá situar-se alguns graus abaixo desta última [6]. Evidentemente que a escolha do monómero não é apenas feita com base na  $T_g$ , já que existem muitas outras propriedades do polímero importantes. Por exemplo, o cloreto de vinilo pode ser utilizado quando é necessário retardamento de fogo. Os principais fatores que determinam a TMFF de um polímero em emulsão são a composição, o peso molecular e a densidade do copolímero principal. No entanto, o tamanho das partículas e as substâncias solúveis em água, tais como monómeros auxiliares ou emulsionantes também desempenham um papel importante [6].

Os polímeros que constituem a dispersão podem ser homopolímeros ou copolímeros, consoante são formados pelo mesmo tipo de monómeros ou monómeros diferentes.

### Iniciadores

Os iniciadores têm como objetivo iniciar a reação de polimerização. Inicialmente, dá-se a formação de radicais livres por: decomposição térmica (por ação do calor) ou decomposição química (por ação de um agente externo). Quando se dá esta quebra de ligação, formam-se espécies químicas muito reativas, os radicais ligam-se imediatamente à molécula de monómero livre mais próxima. Os iniciadores mais utilizados na indústria são por exemplo:

persulfato de amônio, persulfato de sódio, persulfato de potássio, peróxido de hidrogênio. A quantidade de iniciador tem de ser rigorosamente controlada pois se for baixa, a reação pode não se iniciar, acumulando-se monómero e se for muito elevada, a reação tornar-se tão rápida que é difícil controlar.

### **Surfatantes: Colóides protetores e Emulsionantes**

A estabilização do sistema polímero/água é feita através de colóides protetores e emulsionantes. Estes podem ser utilizados em todas as seguintes funções ou apenas uma em particular:

- Solubilização micelar de monómeros, formando os primeiros locais de nucleação;
- A estabilização das partículas de polímero em crescimento;
- A melhoria das propriedades de aplicação da tinta aquosa como produto final.

Os **emulsionantes** são constituídos por moléculas que têm duas partes distintas: uma com grande afinidade pelo monómero e polímero, não polar (hidrofóbica) e outra com grande afinidade pela água, hidrofílica. A parte hidrofóbica é geralmente uma cadeia longa de hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos oxigenados. A parte hidrofílica pode ser iônica ou altamente polar. De acordo com a natureza do grupo hifrofilico, os emulsionantes podem ser: aniônicos- carga negativa, catiónico- carga positiva e não aniônico- sem carga. As moléculas de surfatante estão em solução aquosa e formam agregados nos quais as suas partes hidrofílicas se mantêm em contacto com a água (na dispersão) e a parte hidrofóbica, não polar, orienta-se na direção do polímero. Estes agregados designam-se por micelas esféricas, dentro das quais se dá a polimerização.

Na formulação das dispersões aquosas, os emulsionantes encontram-se sempre acima da concentração micelar crítica (CMC), concentração necessária para se dar a formação de micelas esféricas. A adição de mais surfatante acima da CMC, aumenta o número de micelas.

Por vezes a quantidade de surfatante necessária, para obtenção da dimensão de partícula final desejada, é insuficiente para proporcionar uma estabilização constante enquanto as partículas crescem. Como consequência, é geralmente necessário acrescentar surfatante adicional à medida que a polimerização progride. A adição de excesso de surfatante durante a polimerização pode, se for excedido o CMC, causar uma viscosidade elevada e originar dificuldades na polimerização.

Os **colóides protetores** são polímeros solúveis em água com peso molecular elevado. Devido ao seu elevado peso molecular e à sua estrutura, os colóides protetores, são parcialmente incorporados em partículas de polímero e estabilizam a emulsão durante a polimerização.

Por estas razões, as dispersões aquosas estabilizada com colóides protetores exibem uma estabilidade elevada na resistência mecânica quando comparado com dispersões estabilizadas com emulsionantes.

### 3.1.2 Polimerização em emulsão

A produção de dispersões aquosas é feita através da polimerização por adição: um mecanismo de radicais livres em três etapas: **iniciação**, **propagação** e **terminação**.

A polimerização inicia-se quando um radical livre, originado pela decomposição do iniciador, entra em contacto com uma molécula de monómero e é adicionado à ligação dupla  $C=C$ . Este passo cria uma unidade de monómero que é em si um radical livre e que pode ser adicionado a outra molécula de monómero - **iniciação**. Este processo continua formando-se múltiplas cadeias longas de unidades de monómero (**propagação**), até que o radical livre no fim da cadeia entra em contacto com outra espécie que não um monómero (normalmente outro radical livre), finalizando-se o crescimento da cadeia polimérica - **terminação**.

Num sistema deste tipo, o peso molecular médio das cadeias de polímero é controlado, em grande parte, pela temperatura de polimerização e pela quantidade de iniciador.

Neste processo, o monómero está solubilizado nas micelas do emulsionante, que formam o núcleo da partícula de polímero, normalmente muito pequeno (<50 nm).

Os iniciadores utilizados na polimerização em emulsão são solúveis em água e é nesta fase aquosa que tem lugar a sua decomposição, térmica ou através de um agente redutor, que produz radicais livres. A polimerização também começa na fase aquosa, com os radicais livres a iniciarem moléculas de monómeros em solução. À medida que mais monómeros livres são adicionados, estes radicais oligoméricos aumentam a sua hidrofobicidade e consequentemente a probabilidade de entrarem numa micela com monómero. Desde que haja uma fonte de monómero fora das micelas, observa-se, com adição de monómero livre, o crescimento das cadeias de polímero dentro das partículas já formadas- propagação. A polimerização dentro das micelas continua até restar pouco monómero livre disponível ou até outro radical entrar na partícula e terminar a cadeia em crescimento- terminação. A polimerização termina e o produto apresenta-se na sua forma final: cadeias de polímero envolvidas em micelas de emulsionante.

Como a polimerização tem lugar dentro de uma partícula na qual entra constantemente monómero livre, a micela aumenta de tamanho durante o processo. A estabilidade é mantida pela adsorção de moléculas surfatantes à superfície. As vantagens da polimerização em emulsão são um melhor controlo da temperatura e uma polimerização rápida conduzindo a elevados pesos moleculares [4] , [6].

## **3.2 Constituintes da tinta**

As tintas são feitas a partir de muitos componentes, dependendo do método de aplicação, das propriedades desejadas, do substrato que se quer revestir e de constrangimentos ecológicos e económicos. Os componentes podem ser classificados em voláteis ou não voláteis. Os componentes voláteis incluem os solventes orgânicos, água e agentes coalescentes. Os componentes não voláteis incluem o ligante (resinas), plastificantes, aditivos, corantes, pigmentos e cargas.

Os constituintes maioritários das tintas são:

- Solvente;
- Ligante;
- Pigmentos;
- Cargas;
- Aditivos.

### **3.2.1 Solvente**

Os solventes de uma tinta são compostos geralmente líquidos, à temperatura e pressão atmosférica, que dissolvem outras substâncias sem alterar as suas propriedades químicas. No caso de revestimento de base aquosa, o solvente é a água e no caso de revestimento de base solvente os solventes orgânicos.

Estes têm muitas funções e, destas, duas são essenciais: a primeira dissolver a resina e proporcionar uma solução clara e homogénea; a segunda é a obtenção de uma viscosidade adequada para facilitar a aplicação da tinta [7]. Os solventes são eliminados por evaporação na fase da secagem.

Devido a várias restrições ambientais nos últimos anos, nomeadamente na redução dos COV, os solventes orgânicos têm vindo a ser substituídos por alternativas mais ecológicas, contendo o ligante disperso na fase aquosa. As tintas de base aquosa, também conhecidas como tintas de emulsão ou tintas de látex, são baseadas em dispersões aquosas poliméricas (vínílicas, acrílicas, estireno-acrílicas, etc.). As principais vantagens das tintas de emulsão são: baixa toxicidade, secagem rápida, possibilidade de aplicação em diversos tipos de superfícies, custo inferior ao das tintas de base solvente e facilidade de limpeza.

### **3.2.2 Ligante**

O polímero ou ligante, mantém a coesão do filme que une os componentes sólidos, como os pigmentos e as cargas, e fornece muitas das propriedades necessárias à aplicação. São usualmente utilizados como ligantes materiais poliméricos de alto peso molecular, de modo a assegurar propriedades mecânicas (dureza, elasticidade), de resistência (química, intempérie e

radiação UV) para proteger o substrato e assegurar um revestimento duradouro. Este influencia ainda propriedades como: o brilho, a pegajosidade e a resistência ao bloqueamento.

As tintas são classificadas quanto à natureza do ligante.

### **Homopolímeros Vinílicos**

São dispersões aquosas cujos polímeros são compostos por um único tipo de monómero, o acetato de vinilo ( $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ ), também denominado VAM ou VINA. As vantagens de utilizar este ligante são, principalmente: Custo e boa adesão a substratos celulósicos; Os pontos fracos são: Resistência a alcalinidade, resistência UV e absorção de água.

Para tintas de exterior com este ligante, os requisitos normais são: um teor em ligante de 30-45% e de PVC (Concentração de Pigmentos em Volume - explicado no ponto 3.3.2) ca. 35-50%.

### **Copolímeros Vinílicos**

São dispersões aquosas cujo polímero é composto por um monómero duro, o acetato de vinilo (VAM) e por um monómero macio, como por exemplo:

- DiButilMaleato (DBM)- Cop. VAM-DBM
- Ésteres do ácido acrílico- Cop. VAM-Acrilato
- VeoVa (Versatato de vinilo) - Cop. VAM-VeoVa

As aplicações recomendadas são: Tintas interior mate e acetinada, tintas exterior, tintas isentas de COV, tintas texturadas, revestimentos de queijos, adesivos e têxtil.

A copolimerização em emulsão de acetato de vinilo (VAM) com VeoVa origina um latex de vinilo cujo filme tem melhor resistência à água, resistência a raios UV e resistência alcalina que conduzem a uma durabilidade superior à dos homopolímeros vinílicos. O VeoVa e o VAM têm reatividades semelhantes numa polimerização radicalar [8].

### **Copolímeros Acrílicos Puros**

São dispersões aquosas cujo polímero é composto por um monómero duro, o metacrilato de metilo, e por um monómero macio, acrilato de butilo. As emulsões acrílicas puras são mais caras do que as estireno-acrílicas e do que as vinílicas devido aos custos superiores de produção dos ácidos acrílicos e metacrílicos. As emulsões acrílicas puras, ainda que mais caras, são frequentemente recomendadas para uso em superfícies exteriores, quando se procura um desempenho superior.

Para aplicações em interiores, os ligantes acrílicos oferecem benefícios em termos de adesão sob condições húmidas, resistência a manchas causadas por líquidos (café, sumos, vinho etc.), à aderência e a produtos de limpeza alcalinos. A tendência atual é usar tintas e vernizes acrílicos, tanto para pinturas mais exigentes (casas de banho e cozinhas) como em aplicações mais gerais nas quais a facilidade de limpeza é fundamental [7].



### **Copolímeros Estireno-Acrílicos**

Os acrílicos estirenados são dispersões aquosas cujo polímero é composto por um monómero duro, o estireno, e por um monómero macio como por exemplo: Acrilato de butilo ou 2-EtilHexilAcrilato. O homopolímero de estireno tem uma  $T_g$  elevada ( $100^{\circ}\text{C}$ ) e por isso tem a necessidade de ser copolimerizado com um monómero macio que fornece plastificação interna e diminui a  $T_g$  [6].

O estireno, por ser relativamente hidrofóbico, aumenta a resistência à água das tintas, reduz o brilho e os custos. No entanto, o uso deste deve ser doseado, pois em quantidades elevadas favorece o aparecimento de fendas e o desbotamento.

Por sua vez, o acetato de vinilo e o estireno não copolimerizam pois inibem as reações de polimerização um do outro. É por isso necessário proceder a uma lavagem do equipamento na mudança de fabrico de estireno-acrílicas para vinílicas e vice-versa. O produto acabado utilizando este tipo de copolímeros estireno-acrílicos apresenta melhorias quanto aos seguintes parâmetros: diminuição da temperatura de transição vítrea, resistência à alcalinidade, resistência à água, boas propriedades barreira [7] [9].

#### **3.2.3 Pigmentos**

Os pigmentos são substâncias geralmente em forma de partículas finas que se utilizam para conferir propriedades óticas, decorativas ou protetoras. As partículas primárias de pigmentos são responsáveis pela opacidade, cor e propriedades anticorrosivas. Estes tanto podem ser materiais orgânicos, como o carbono preto, ou materiais inorgânicos como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o óxido de ferro. É a capacidade seletiva das partículas de pigmentos, de absorção ou dispersão da luz visível, que dá cor e opacidade a um revestimento.

O pigmento mais usado e importante é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e é o utilizado para produzir tintas brancas. São utilizadas duas das três formas minerais do dióxido de titânio: O Rutilo e a Anatase. O Rutilo, com um índice de refração de 2,76 é preferido em relação à Anatase, que tem um índice de refração mais baixo de 2,55. O  $\text{TiO}_2$  pelo facto de dispersar a luz de forma mais eficiente, devido ao seu alto índice de refração, fornece uma opacidade alta. O dióxido de titânio tem excelente estabilidade química, resistência ao calor, e baixa condutividade elétrica, características que o tornam um excelente pigmento anti corrosão [10]. Como o  $\text{TiO}_2$  é uma matéria-prima com um elevado custo é necessário balancear a necessidade de reduzir os custos e de manter a qualidade da tinta.

Os pigmentos produzem os principais efeitos:

- Poder de cobertura;
- Cor e retenção da cor;
- Brilho;
- Resistência à intempérie;

### 3.2.4 Cargas

As cargas são materiais inorgânicos que sob a forma de partículas mais ou menos finas (na escala dos microns), de fraco poder de cobertura, são empregues como constituintes de tintas com o fim de lhes modificar certas propriedades entre as quais: Teor em resíduo sólido, densidade, resistência química e mecânica, brilho, sedimentação, resistência à abrasão, comportamento anticorrosivo, viscosidade, preço, e permeabilidade da película [7] [9].

As cargas são relativamente mais baratas do que os pigmentos primários e são incorporados em conjunto com estes por uma variedade de razões, tais como: preenchimento espacial do revestimento, eficiência de custo, aumento da aderência do filme ao substrato, redução da permeabilidade da água e melhoria da resistência à corrosão. O tamanho de partícula das cargas está inserido na gama dos sub-mícron a algumas dezenas de microns. Estes diferem dos pigmentos inorgânicos porque não absorvem ou dispersam a luz visível significativamente, tendo um índice de refração inferior a 1,7. [6] O seu índice de refração é muito próximo do IR do ligante e, portanto, não contribuem para a opacidade do espalhamento de luz. A maioria das cargas utilizadas na indústria das tintas são materiais que ocorrem naturalmente, tais como baritas (sulfato de bário), de giz (carbonato de cálcio), gesso (sulfato de cálcio) e silicatos (sílica, argila, talco ou mica). No entanto, mais recentemente, têm sido concebidas cargas sintéticas poliméricas para substituir algum do  $\text{TiO}_2$ . Uma enorme variedade de materiais é utilizada como cargas, incluindo:

#### Carbonato de cálcio

O Carbonato de cálcio, também conhecido como calcite, *whiting*, ou calcário, tem a fórmula química  $\text{CaCO}_3$ . O carbonato de cálcio é a carga mais comum devido ao seu baixo preço sendo geralmente usado para substituir ou diminuir a concentração de  $\text{TiO}_2$ , devido às suas partículas precipitadas de tamanho granulométrico fino [11]. Foi demonstrado que a calcite com distribuição de tamanho de partículas estreita dá melhores resultados em termos de facilidade de dispersão, maior opacidade, brilho livre de neblina e encurtamento do tempo de secagem de tintas [12].

As partículas mais finas podem ter um tamanho médio de partícula que varia entre 1 e 4  $\mu\text{m}$  e as partículas mais grosseiras podem ir até 15  $\mu\text{m}$ . As partículas mais grosseiras têm menor absorção de óleo (ver ponto 3.3.2), resultando numa necessidade menor de ligante enquanto nas mais finas pode ser maior. Enquanto as partículas mais finas tendem a desenvolver um brilho elevado, as partículas mais grosseiras de  $\text{CaCO}_3$  são principalmente usadas para preencher e contribuírem para o controlo de baixos brilhos em tintas mate [10].

#### Dolomite

A Dolomite é um mineral composto por carbonato de cálcio e magnésio  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , com cristais de forma romboédrica. É mais duro e mais denso do que a calcite, e ligeiramente mais resistente à acidez [13].

## **Caulino**

O Caulino, também conhecido como China Clay, é um silicato de alumínio com a fórmula química  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que está disponível em duas formas: hidratado e calcinado (anidro). Um exemplo de um Caulino calcinado é o Polestar 200 P.

Os Caulinos hidratados têm um tamanho médio de partícula que varia de 0,2 até 5  $\mu\text{m}$  enquanto a gama dos calcinados vai de 1 a 2,5  $\mu\text{m}$ . Os últimos têm uma forma mais irregular e maior absorção de óleo que os caulinos hidratados. Os caulinos têm a forma de um losango e um formato lamelar.

Os Caulinos calcinados são amplamente utilizados em tintas interiores de base aquosa e alquídicas para desenvolver a opacidade ("Dry hiding") e reduzir custos a níveis mais baixos de dióxido de titânio. As partículas mais duras melhoram a resistência à esfrega em tintas de interior [10].

## **Talco**

O Talco é um silicato de magnésio hidratado com um formato lamelar. Devido à sua alta pureza e cálcio pouco solúvel, caracteriza-se por ter boa resistência química e à absorção de água (cargas hidrofóbicas). Algumas gamas têm um tamanho médio de partícula que se situa entre 1 a 3  $\mu\text{m}$  mas na generalidade está entre 5-15  $\mu\text{m}$ . É caracterizado por ser quimicamente inerte, uma carga muito macia que permite diminuir a rugosidade da superfície dos filmes. A absorção em óleo depende do formato e tamanho da partícula e geralmente situa-se entre a do carbonato de cálcio e a dos caulinos. São utilizados em muitos diferentes tipos de revestimentos, incluindo tintas de interior e exterior, primários e tintas de marcação de estradas.

## **Mica**

Esta carga pertence à família dos silicatos de alumínio e potássio hidratado e é conhecida por ter um formato lamelar que forma camadas paralelas no filme de tinta. São partículas mais grosseiras que as outras cargas, tendo um tamanho médio de partícula entre 5 a 50  $\mu\text{m}$ . O uso de Mica aumenta a durabilidade, a resistência à fissuração, à difusão de humidade, à corrosão e químicos. O seu formato lamelar, porém, limita o nivelamento devido a restrições de reologia [10].

As cargas com formatos lamelares, como a Mica e o Talco têm maiores absorções em óleo devido à sua elevadas áreas de superfície por unidade de peso comparando com as cargas nodulares (carbonatos de cálcio, sílica, baritas). Estas cargas tendem a melhorar as propriedades mecânicas dos filmes através de um reforço lateral e minimização do aparecimento de tensões internas [12].

### **Barita e Branco Fixo**

O sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), cuja forma natural é conhecida como Barita e o seu precipitado sintético como Branco Fixo. A Barita tem um formato nodular e é conhecida pela sua elevada densidade e a sua absorção em óleo muito baixa relativamente a outras cargas (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**). O seu tamanho de partícula varia entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ . Por sua vez, o Branco fixo é um produto mais uniforme, muito branco e com um tamanho médio de partícula de 1-2  $\mu\text{m}$ . A absorção em óleo baixa, típico da Barita, permite colocar uma maior quantidade de carga causando menos impacto na reologia quando comparada com outras cargas com maior absorção. A densidade mais elevada desta carga pode aumentar a sedimentação e causar problemas de estabilidade [10].

As propriedades mais relevantes de todas as cargas anteriormente descritas estão representadas na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**

Tanto os pigmentos como as cargas têm de estar bem dispersos na fase líquida e no ligante pois a fase da dispersão afeta diretamente propriedades essenciais como: opacidade, brilho, cor e viscosidade. Se não for obtida uma dispersão homogênea, estas propriedades da tinta vão ser afetadas adversamente como também vai ser consumido  $\text{TiO}_2$  em excesso o que leva a um aumento desnecessário de custos. A dispersão de ambos é conseguida através de um processo de moagem de alta velocidade de corte, usualmente na presença de agentes de dispersão específicos que promovem maior estabilidade coloidal e ajudam a otimizar a eficiência da cor.

### **3.2.5 Aditivos**

#### **Agentes dispersantes**

Os agentes dispersantes facilitam a dispersão dos constituintes sólidos da tinta, como pigmentos e cargas, na fase líquida, durante o fabrico, armazenamento e aplicação desta. São utilizados para evitar a aglomeração e posterior floculação das partículas. Uma dispersão completa dos pigmentos e cargas no meio líquido é essencial para otimizar propriedades como estabilidade à armazenagem, cor, opacidade e brilho.

Os dispersantes podem ser Polieletrólitos (polímeros com grupos ionizáveis ao longo da cadeia) solúveis em água, Sais de homo ou copolímeros sintéticos ou Polifosfatos. De modo a assegurar uma boa dispersão deve-se, durante a armazenagem e secagem da película de tinta, recorrer à repulsão electrostática ou impedimento estereoquímico, consoante o PVC da tinta.

Se o PVC for baixo, as partículas estão separadas e o melhor método para as estabilizar é a repulsão elétrica, que utiliza um Polielérolito para carregar eletricamente a superfície da tinta. Se, por outro lado, o PVC for elevado, como as partículas estão muito próximas umas das outras, utiliza-se o impedimento estereoquímico. Estes aditivos que funcionam por

impedimento estéreo têm uma estrutura formada por dois grupos, um com afinidade para os pigmentos, e outro com cadeias que são compatíveis com o ligante. Os aditivos adsorvem na superfície do pigmento e as cadeias estendem-se o mais possível afastando-se do pigmento, impedindo assim que as partículas se aproximem uma das outras. As cadeias interagem com o veículo tão eficazmente que ocorre a formação de uma película à volta das partículas que dificulta a floculação e garante a estabilidade.

## **Espessantes**

Os espessantes são utilizados para controlar a reologia e aplicabilidade da tinta, garantindo uma boa estabilidade da viscosidade. Quando a tinta é armazenada, os pigmentos e as cargas têm tendência a sedimentar e criar um depósito no fundo, que por vezes não voltam a homogeneizar. Por sua vez, durante a aplicação em superfícies inclinadas ou verticais, aplicam-se forças ou tensões de corte de diferentes intensidades. Em superfícies verticais ou inclinadas, esta tensão é muito baixa, favorecendo os escorridos. Os espessantes elevam a viscosidade para baixos valores de taxa de cisalhamento, ajudando as tintas a respingar menos, não causando escorridos e a fluírem mais suavemente. Estes compostos influenciam, ainda, propriedades finais da tinta como: o brilho, a resistência à água, a resistência à corrosão e estabilidade a intempéries [9] [7].

Os espessantes podem ser inorgânicos ou orgânicos. Os espessantes orgânicos são divididos em produtos à base de química orgânica sintética, por exemplo com base em acrilatos, ou baseados em matérias-primas naturais, como a celulose. Os espessantes sintéticos podem ser divididos: em tipo não-associativo e tipo associativo.

Os **espessantes celulósicos** são usualmente Éteres de Celulose, uma categoria de produtos naturais modificados, como por exemplo: HEC-Hidroxietilcelulose, CMC- Carboximetilcelulose, CMHEC- Carboximetilhidroxietilcelulose, etc. São polímeros solúveis em água com pesos moleculares relativamente altos que engrossam elevando a viscosidade da fase aquosa do revestimento. Os polímeros HEC foram os espessantes originais utilizados para revestimentos de base aquosa e ainda são habitualmente usados.

Os espessantes **não associativos** são polímeros solúveis de elevado peso molecular com grupos hidrofílicos, mas sem grupos hidrofóbicos. Este tipo de espessantes contribui para uma boa estabilização contra a sedimentação e baixo escorrimento.

Os **espessantes associativos** são polímeros solúveis em água e hidrofobicamente modificados. Estes espessantes podem atuar de duas maneiras distintas: espessando a fase aquosa ou por associação com os constituintes da tinta. Este tipo de espessantes tem passado a ser preferido em substituição dos espessantes tradicionais.

Os dois tipos de espessantes associativos mais utilizados são: HASE- polímeros acrílicos solúveis em meio alcalino e modificados hidrofobicamente e HEUR- copolímeros sintéticos não iónicos “uretano etoxilado” hidrofobicamente modificados.

Os espessantes HASE são polímeros em emulsão de alto peso molecular, ativados ou expandidos por neutralização com uma base como o amoníaco. Estes atuam através de associação de grupos hidrofóbicos que promove uma melhoria da eficiência, e ajuda a prevenir a ocorrência de floculação, um processo de agregação indesejável associado a altos pesos moleculares.

Os espessantes HEUR também são polímeros sintéticos hidrofobicamente modificados, porém têm um baixo peso molecular e não possuem o componente alcalino que incha os espessantes HASE. Devido ao seu baixo peso molecular e ao seu caráter associativo, os estes têm uma contribuição positiva para a estabilidade coloidal de um revestimento. São particularmente úteis para aplicações de revestimentos decorativos e de proteção mais elevados, onde são necessárias propriedades como brilho, resistência à água e de barreira. Além disso, minimizam os salpicos na aplicação a rolo.

### **Reguladores de pH**

Os reguladores de pH ajustam o pH final das tintas aquosas que deve ser sempre superior a 8,0 de modo a garantir a estabilidade do ligante e a resistirem à alcalinidade. As tintas alquídicas, quando aplicadas em superfícies de alvenaria (ex:betão) que são caracteristicamente alcalinas, reagem através de hidrólise alcalina resultando em saponificação, e degradando a o filme de tinta. Os agentes neutralizantes utilizados nas tintas são: amônia, aminas, NaOH e KOH. A atuação de agentes dispersantes, espessantes e da emulsão são fortemente dependentes do pH.

### **Conservantes**

Os conservantes ou biocidas são adicionados para protegerem a tinta contra organismos microscópicos, tais como bactérias, fungos, algas e leveduras. O ataque dos microrganismos pode dar-se quando a tinta ainda se encontra na lata ou no revestimento após a aplicação, distinguindo-se assim conservação na lata ou conservação do filme. Os conservantes no filme têm como objetivo a inibição do crescimento de fungos no revestimento sob condições de humidade. Na prática o tipo de compostos utilizados como bactericidas, fungicidas e algicidas são as isotiazolinas.

Existe uma enorme diversidade de produtos que podem ser adicionados às tintas com a funcionalidade biocida, para prevenir o crescimento destes microrganismos, no entanto, a sua utilização deverá cumprir os limites dos produtores e as restrições impostas pela legislação ambiental.

### **Anti espumas**

Os anti espumas têm a função de reduzir a formação de espuma através da diminuição da tensão superficial em relação ao meio que a causa. Os aditivos adicionados às tintas, têm o

efeito de estabilizarem o ar, que fica incorporado na tinta sob a forma de espuma. Os requisitos básicos para um anti espuma eficiente são: devem ser insolúveis no meio e apresentar uma dispersibilidade uniforme e rápida no meio. Espera-se ainda que estes não levem à formação de floculação dos pigmentos ou aparecimento de defeitos de superfície. Existem dois tipos principais de anti espumas: de silicone (com base em fluidos siloxanos, sílica hidrofóbica) e orgânicos (partículas hidrofóbicas dispersas de sílica, micro ceras num veículo líquido (óleo, hidrocarbonetos)).

### **Coalescentes**

Os coalescentes são solventes, utilizados nas tintas de dispersão aquosa para assegurar a formação de filme. Estes amolecem temporariamente as partículas dos polímeros, reduzindo a temperatura mínima de formação de filme (TMFF), ou seja a temperatura a que a dispersão forma o filme, permitindo a aglomeração e obtenção de um filme contínuo. Depois do filme se formar, o coalescente evapora, permitindo que a tinta forme uma superfície dura. Uma boa coalescência melhora a performance geral da tinta, diminuindo a porosidade e melhora as propriedades do filme como resistência à esfrega, lavabilidade e brilho [14].

Os coalescentes podem ser hidrofóbicos (*White Spirit*), hidrofílicos (Proplenoglicol) ou uma mistura (Texanol).

Quanto mais hidrofílico for o coalescente, maior a probabilidade de ficar na fase aquosa da tinta. Um coalescente mais insolúvel em água vai-se distribuir principalmente pelas partículas do polímero (ligante). Esta distribuição pela água ou pelo polímero vai afetar a eficiência do coalescente e a sua performance em condições de alta humidade/baixas temperaturas. Como os coalescentes hidrofílicos estão na fase aquosa, uma parte deste vai evaporar com a água e a capacidade de coalescer as partículas suspensas para um filme contínuo vai diminuir. Com um coalescente mais insolúvel em água, esta perda aquando da evaporação da água é minimizada. De preferência, os coalescentes devem evaporar mais lentamente do que a água, de modo a que fiquem no filme mais tempo que esta. As tintas podem ficar guardadas numa prateleira durante meses ou mesmo um ano antes de serem utilizadas. É por isso importante que o coalescente seja hidroliticamente estável durante esse período, para que a performance da tinta não se deteriore. Deve ter pelo menos um tempo de vida de prateleira (*Shelf life*) de dois anos.

### 3.3 Propriedades importantes

As propriedades mais importantes das tintas dependem da sua aplicação e do tipo de ligante a partir do qual são produzidas.

#### 3.3.1 Teor de sólidos

É a relação da massa de sólidos de uma tinta pela sua massa total, expresso tipicamente, numa percentagem. É uma das propriedades mais importantes, e indica por exemplo a qualidade de uma tinta quando se comparam tintas de uma mesma gama. O conteúdo sólido de uma tinta vem indicado na sua ficha de especificações e pode estar expresso em peso ou em volume. O peso dos sólidos numa tinta é normalmente superior ao seu volume de sólidos, mas o volume de sólidos é um indicador de melhor desempenho que o peso dos sólidos.

#### 3.3.2 PVC e CPVC

A relação entre os Pigmentos e Cargas e o Ligante exprime-se em termos de Concentração de Pigmentos em Volume ou PVC. PVC é o quociente entre o volume de pigmentos e cargas e a soma dos volumes de pigmentos, cargas e ligante.

$$PVC (\%) = \frac{volume_{pigmento} + volume_{cargas}}{volume_{pigmento} + volume_{cargas} + volume_{ligante}} \times 100$$

Equação 1- Concentração de pigmentos em volume (PVC)

Quanto maior a quantidade de ligante, menor o PVC (mantendo o restante conjunto de cargas). O PVC depende muito do tipo de cargas usado.

**PVC Crítico (CPVC)** é o PVC ao qual a quantidade de ligante é a mínima necessária para cobrir as cargas e os pigmentos. Quando se atinge o PVC crítico, todos os interstícios entre as partículas de pigmento estão preenchidos com polímero e a quantidade existente de polímero é a exatamente necessária para isso. É uma zona de elevada instabilidade mecânica e à armazenagem, apresenta efeitos anómalos na retenção de cor e uma tensão de película elevada. Quando se formula acima do PVC crítico, a quantidade de polímero existente já não é suficiente para preencher todos os interstícios e alguns deles começam a ficar preenchidos com ar.



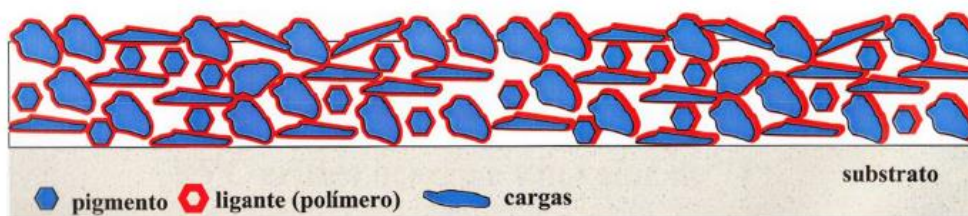


Figura 3.1- Representação esquemática de um filme seco com PVC crítico [9]

Os revestimentos formulados acima do PVC crítico geralmente contêm níveis elevados de cargas, utilizadas para ajustar o rácio PVC/PVC crítico, pois seria muito dispendioso subir o PVC só com o uso de  $\text{TiO}_2$ . Usa-se a designação de opacidade seca, quando se formula acima do PVC crítico (a opacidade baixa quando se molha a película de tinta com um líquido, uma vez que este expulsa o ar contido nos seus interstícios, acabando por o substituir) que resulta em mais interfaces ar/pigmento e ar/ligante no filme seco de tinta.

A **tensão de película** tem o propósito de avaliar a proximidade de um revestimento de tinta ao seu PVC crítico. Tendo em conta que perto do PVC crítico, a quantidade de ligante é a mínima necessária, quando é aplicado um filme e o solvente (água) evapora, os pigmentos e as cargas estão muito próximos uns dos outros. Quando isto acontece, aumenta a tensão superficial do filme e diminui a elasticidade, fazendo com que a película onde foi aplicado o filme enrole.

Quando se usam as cargas para este fim, é muito importante ter em conta outras propriedades, **a absorção de óleo** (ou ligante), **a densidade e o tamanho médio de partícula (TMP)**. Quanto mais óleo (ligante) é preciso para “molhar” uma certa quantidade de pigmentos, mais alto é o valor de absorção de óleo e mais baixo o CPVC. A absorção de óleo está relacionada com a área de superfície e tamanho de partícula. Uma baixa absorção de óleo é, atualmente, um dos requisitos primários, na seleção das cargas. Algumas das cargas mais efetivas, em termos de absorção de óleo são as cargas nodulares, como as Baritas e a Sílica amorfa. Tendo em conta que as cargas têm um grande intervalo de tamanhos de partículas, as mais pequenas conseguem encaixar-se nos interstícios entre as partículas maiores das cargas, substituindo o espaço que estava preenchido com ligante e elevando assim o volume em pigmentos/cargas e por sua vez, o CPVC [12].

Tintas formuladas a PVC inferior ao PVC crítico tendem a ter maior brilho, menor porosidade, melhor flexibilidade e propriedades barreira. As que são formuladas acima do PVC crítico têm menor brilho, maior porosidade, menor flexibilidade e menor custo total. Tendo em conta que o nível de PVC é ajustado para valores altos, através do aumento da quantidade de cargas, o PVC pode fornecer-nos informação útil de custos e qualidade. [6]

### 3.3.3 Viscosidade

A ciência que estuda as propriedades físicas que influenciam o transporte de quantidade de movimento num fluido é denominada de Reologia. Este ramo da mecânica dos fluidos é de grande importância para o estudo das tintas, visto que uma das principais características deste material é a fluidez.

Quando a viscosidade varia para diferentes temperaturas, tensões e taxas de cisalhamento, o fluido é não-newtoniano. Entre os fluidos não-newtonianos podem distinguir-se dois grupos de comportamentos reológicos: dependentes da variação da taxa de cisalhamento e dependentes do tempo. Quando a viscosidade diminui com o tempo, a uma taxa de cisalhamento constante, o fluido diz-se **tixotrópico** [15]. Um comportamento tixotrópico é benéfico em tintas aplicadas em superfícies verticais, em que a viscosidade diminui sob o cisalhamento da trincha ou rolo, permite o fluxo e o nivelamento e, em seguida, recupera para evitar o escorrimento [16].

É necessário desenvolver um revestimento que se aplica corretamente, com um perfil de reologia que permite um bom escoamento e nivelamento, sem escorrimento (*sagging*) e um revestimento uniforme ao substrato.

Os diferentes tipos de viscosidade dão indicações das propriedades da tinta a diferentes taxas de cisalhamento. A viscosidade de Brookfield corresponde à viscosidade da tinta para baixas taxas de cisalhamento, ou seja, quando está praticamente em repouso. Esta dá indicações sobre o escorrimento, o nivelamento e propriedades de armazenamento da tinta como a sedimentação. A viscosidade de Stormer avalia a consistência da tinta, pois mede a viscosidade para uma taxa de cisalhamento média. Por fim, a viscosidade ICI, avalia a tinta a altas taxas de cisalhamento durante a sua aplicação, em trincha, rolo ou pistola, indicando a resistência ao fluxo durante a pintura.

Uma tinta tem um bom desempenho quando apresenta o seguinte comportamento tixotrópico: valores de viscosidade baixos para altas razões de corte (durante a aplicação) que facilitam o espalhamento e melhoram a facilidade da aplicação; valores de viscosidade altos para baixas razões de corte (armazenagem, transporte e após aplicação) de modo a prevenir a sedimentação dos pigmentos e a formação de escorridos [9].

### 3.3.4 Propriedades óticas

As propriedades óticas mais importantes numa tinta são: a cor, o brilho e o poder de cobertura.

- **Cor**

A composição química dos pigmentos é o que determina a cor final destes. A cor em si resulta da absorção seletiva e consequente reflexão de comprimentos de onda específicos do espectro de luz visível. A cor de uma tinta pode ser analisada, medindo a luz que é refletida (ou transmitida) de um objeto por recurso a um espectrofotómetro, que determina as coordenadas no espaço de cor, CIELab (*Commission International de l'Eclairage*, 1978). O sistema

colorimétrico é tridimensional (xyY) e representa as cores de acordo com a sua cromaticidade (eixos x e y) e a sua luminância (eixo Y) [7] [10]. No modelo colorimétrico  $L^*a^*b^*$  (CIELab), uma cor é localizada por três valores:

- L, a luminância, expressa em percentagem (de 0 para o preto a 100 para o branco)
- a e b duas gamas de cor que vão respetivamente do verde ao vermelho e do azul ao amarelo com valores que vão de -120 a +120

O método de medição dos parâmetros  $L^*a^*b^*$  dum filme de tinta está descrito em pormenor no anexo 7.1.9.

#### • Brilho

O brilho da tinta está associado à luz refletida num revestimento no qual se incide uma luz com um determinado ângulo. A luz refletida na superfície do filme aplicado depende do índice de refração do polímero que compõe a tinta e da uniformidade da superfície: uma superfície lisa reflete mais luz, apresentando maior brilho [9]. O método de medição do brilho especular de revestimentos está descrito no anexo 7.1.10.

#### • Poder de cobertura

A percepção do observador de uma tinta depende das interações entre a luz e as camadas de tinta. A luz penetra no substrato e as cores tornam-se visíveis devido à interação da luz com os pigmentos, ligante e outros componentes. A luz é refletida, absorvida e transmitida através do filme de tinta. O poder de cobertura é a capacidade de cobertura total e obliterante do substrato. A transparência ou opacidade de um filme de tinta depende da quantidade de dispersão e absorção da luz [17].

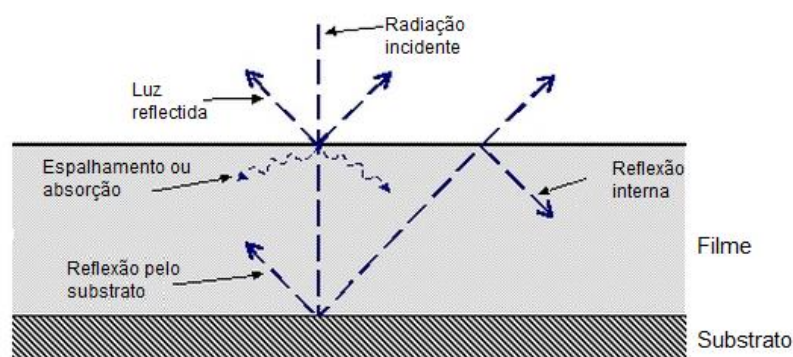


Figura 3.2-Interação da luz com um filme de tinta e substrato (Adaptado de [18])

A dispersão em filmes é a deflexão dos raios de luz através dos pigmentos suspensos no ligante e depende na diferença do índice de refração (IR) entre as partículas de pigmento e do ligante. Este fator é o mais importante e é o que mede a capacidade do substrato de desviar a luz. É calculado pelo rácio entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio

que encontra. O IR é determinado, na prática, pelos valores medidos do ângulo incidente, o ângulo de refração e a relação geométrica destes. Quanto maior o IR de um pigmento, maior é o seu ângulo de deflexão e menor a possibilidade da luz chegar ao substrato. Em geral, quanto maior a diferença entre o índice de refração de um pigmento e o da matriz de polímeros na qual é dispersado, maior é a dispersão da luz. No filme que contém um pigmento com alto índice de refração, a luz sofre um desvio maior do que no filme que contém o pigmento com baixo índice de refração o que faz com que a luz siga um trajeto menor no filme e não penetre tanto. Na Tabela 3.1 estão representados os IR do ar e de alguns materiais usados como pigmentos e cargas.

Tabela 3.1- Índices de Refração de diversos materiais ([9] [19])

Material	IR
Ar	1,0
Água	1,33
TiO <sub>2</sub> Rutilo	2,76
TiO <sub>2</sub> Anatase	2,55
Carbonato de Cálcio	1,65
Silicato de Alumínio	1,55
Óxido de Zinco	2,02

O ligante normalmente não absorve nem dispersa a luz, pois tem índices de refração de aproximadamente 1, não contribuindo para o poder de cobertura, apenas formando um filme transparente quase incolor. As cargas devido ao baixo índice de refração (aproximadamente 1) têm pouca contribuição para o poder de cobertura, pois os seus IR são muito próximos do IR do ligante. Os pigmentos inorgânicos têm um alto índice de refração quando comparados com os pigmentos orgânicos e por isso a maioria deles não absorvem luz, formando filmes opacos enquanto os orgânicos são mais transparentes.

Existem outros fatores a ter em conta, na opacidade de um filme como o facto da dispersão de luz ser afetada pelo afastamento das partículas e pelo tamanho médio da partícula do pigmento. As partículas de um tamanho aproximadamente metade do comprimento de onda da luz visível (250 nm) são mais eficientes a dispersar a luz do que as partículas muito maiores ou mais pequenas. Por exemplo, o tamanho médio de partícula da Calcite varia entre 1,5 e 13 µm, enquanto o dióxido de titânio tem um tamanho médio de partícula de 0,26 µm (260 nm). Por esta razão, a luz também não é afetada por partículas muito pequenas independentemente do seu IR [11].

### 3.3.5 Resistência às intempéries

A durabilidade de uma tinta indica que as suas propriedades protetoras e decorativas continuam ativas mesmo sob a influência das intempéries. A exposição à luz solar, humidade e oxigénio altera a aparência dos filmes de tinta. A falta de resistência às intempéries manifesta-se por: (1) oxidação do polímero com libertação de dióxido de carbono e água; (2) descoloração e desvanecimento dos pigmentos de cor; (3) Gizamento do TiO<sub>2</sub> simultaneamente com desgaste e perda de brilho. O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um excelente absorvedor da

componente ultravioleta da radiação solar que o atinge, provocando uma excitação eletrônica nas suas partículas. Essa energia contida nas partículas de  $\text{TiO}_2$  pode deslocar-se para a superfície e interagir com a água e o oxigênio aí contidos, transformando-se em energia química e dando origem a radicais livres e peróxidos. Estes podem reagir com o ligante da tinta ou com outras cargas orgânicas presentes, destruindo-os. Para evitar esta ocorrência, os fabricantes de  $\text{TiO}_2$  revestem as partículas com uma camada de óxidos inertes para impedir que a humidade e o oxigênio se difundam até à superfície e se formem radicais livres [9] [10].

### 3.3.6 Defeitos na aplicação

Os defeitos da película são normalmente aspetos estéticos que estão relacionados com a aplicação, dependendo de muitos fatores que podem surgir em qualquer fase, durante ou após a aplicação ou no período de secagem [7] [9].

Os defeitos que são detetados com maior frequência nos revestimentos aplicados em paredes exteriores de edifícios são:

- **Alteração de cor:** deve-se à falta de solidez dos pigmentos à luz, ação de agentes de exposição (radiação solar, temperatura, atmosferas poluídas ou quimicamente agressivas), ao ataque alcalino e à absorção de água;
- **Fissuração:** verificam-se possíveis descontinuidades ou fissuras no filme de tinta aplicado devido a formulações mal planeadas ou falta de ligante na tinta. O teste de *Mud-cracking* tem o propósito de avaliar as fissuras em espessuras elevadas de revestimentos e é descrito no anexo 7.1.14;
- **Crateras:** caracterizam-se por pequenas depressões de forma circular na película que podem surgir durante a secagem e formação do filme;
- **Gizamento:** deve-se à degradação do ligante pela ação da radiação ultravioleta a qual provoca desagregação de alguns constituintes. Pode ainda ser causado pela baixa coesão da tinta e degradação dos pigmentos e cargas; Este defeito pode ser avaliado, na prática, esfregando um pano escuro no filme de tinta e verificando se este fica ou não manchado com pó do filme de tinta.

A durabilidade inerente do ligante é um fator de controlo e, por exemplo, os polímeros acrílicos têm excelente resistência à luz solar e erosão, o que contribui para a sua muito boa retenção de cor e resistência ao gizamento;

- **Empolamentos:** observam-se deformações convexas de diversos diâmetros entre o revestimento e o substrato ou entre demãos, pelo aprisionamento de um fluido causado pelo excesso de água no substrato e pela impermeabilidade da película ao vapor de água.

### 3.3.7 Resistência à esfrega

A resistência à esfrega é muito importante para tintas de interior pois muitas vezes as paredes pintadas no interior dos edifícios necessitam de lavagens sem, no entanto, comprometer a alteração de cor e o desgaste da tinta. O ensaio da esfrega avalia a capacidade de limpeza e a

capacidade de um revestimento para resistir à abrasão por uma escova e um produto de limpeza abrasivo, ou uma solução de limpeza. Estes ensaios são realizados de acordo com os métodos da Resistência à esfrega húmida (REH) de revestimentos, ISO e DIN, descritos nas seções 7.1.15 e 7.1.16 no Anexo A. Esta propriedade é, principalmente, dependente do tipo de ligante e do PVC da tinta e não do teor em materiais inorgânicos (pigmentos).

### 3.3.8 Teor em COV

Os compostos orgânicos voláteis (COV) e os compostos orgânicos semi-voláteis (COSV) são normalmente os solventes usados nas tintas para ajudarem na estabilização e no espalhamento da tinta no substrato. São compostos orgânicos cujo ponto de ebulição inicial, à pressão normal de 101,3 kPa, é inferior ou igual a 250 °C (COV) e nos COSV superior a 250 °C e com tempos de retenção, após eluição em coluna capilar, diferentes<sup>1</sup>. [20]. O teor em COV/COSV, expresso em gramas por litro, representa a quantidade contida numa tinta decorativa pronta a utilizar, incluindo todos os corantes e diluentes.

Os COV geralmente resultam de emissões durante todas as etapas do processo de fabricação, especialmente quando realizados em equipamentos abertos: fuga das matérias-primas dos silos, limpeza de equipamentos, pesagem de matérias-primas sólidas e nos processos de dispersão. Também são libertados durante e/ou depois da aplicação. A libertação destas emissões pode causar a formação de ozono ao nível do solo, o que pode danificar colheitas agrícolas e zonas de florestação. Tem também consequências para os seres humanos, provocando irritação nos olhos, nariz e garganta. Podem ainda acontecer reações mais extremas, em particular: perigo para o fígado, rins e sistema nervoso central [21]. Com o objetivo de limitar as emissões de COV foi criada uma diretiva específica para os fabricantes que pretendem obter o rótulo ecológico nos seus produtos e que regula as limitações das emissões destes compostos abrangendo todos os revestimentos por pintura aplicados nos edifícios para fins decorativos, funcionais ou de proteção e tintas para veículos automóveis. Para meios do presente estudo, dado que a finalidade é produzir tintas de interior- exterior e interior mate, são apresentados os limites máximos de COV e COSV de acordo com a classificação da diretiva 2014/312/EU para tintas Ecolabel na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Limites máximos de COV e COSV para as diferentes classificações de tintas (adaptado da diretiva 2014/312/EU)

Tipo de tinta	Limite máximo de COV (g/L)	Limite máximo de COSV (g/L)
Tintas mate (paredes/tetos) (Brilho <25@60°)	10	30
Tintas brilhantes (paredes/tetos) (Brilho >25@60°)	40	30
Tintas para paredes exteriores de substrato mineral	25	40

<sup>1</sup> 1) no caso dos sistemas não polares, situa-se entre o tempo de retenção do n-tetradecano (C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>) e o tempo de retenção do n-docosano (C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>) e, no caso dos sistemas polares, se situa entre o tempo de retenção do adipato de dietilo (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>) e o tempo de retenção do palmitato de metilo (C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>).

### 3.4 Classificação das tintas estudadas

As tintas são classificadas consoante a natureza química do solvente, processo de secagem, natureza do substrato e método de aplicação.

A classificação das tintas depende da quantidade de ligante que estas contêm e por consequência do seu PVC. A Tabela 3.3 reúne os principais tipos de tinta, o respetivo teor em ligante e PVC, as suas características e principais aplicações.

Tabela 3.3- Principais tipos de tinta (adaptado de [9])

Tipo	Teor em Ligante PVC(%)	Estrutura do filme	Aplicações
Tinta interior mate	8-16 70-85	Mate, poroso, elevado teor em cargas	Interior
Tinta acetinada	40-55 25-40	Fechado, cargas finas, brilho 60° ca. 20-30	Interior, papeis de parede especiais, cozinhas e casas de banho
Tinta exterior	30-45 35-50	Fechado, cargas lamelares	Exterior, superfícies lisas e rugosas
Membrana elástica	45-60 25-40	Fechada, cargas finas, meio brilho	Exterior, impermeabilizante e elastomérico,
Tintas alto brilho (esmaltes)	60-80 15-20	Fechada, pigmentos/cargas muito finos, brilho elevado	Interior, cozinhas, casas de banho, madeira, metal, exterior em superfícies lisas
Verniz	95-100 0	Fechado, transparente, não pigmentado,	Madeira, betão
Primário	95-100 0	Idealmente não filmificado, não pigmentado	Todos os substratos interior e exterior

Para fins do estudo apresentado, são explicadas em maior detalhe as características mais importantes dos dois tipos de tinta que foram produzidos.

#### 3.4.1 Tinta interior mate

A popularidade de tintas aquosas em aplicações decorativas de interior é devido a muitos fatores, incluindo a sua facilidade de utilização, baixo odor, secagem rápida, boa aparência e estabilidade de cor e da facilidade de limpeza com água e sabão. As tintas para esta aplicação destinam-se a uma variedade de aplicações específicas, tais como cozinha e casa de banho, paredes, acabamentos e tetos; também existem diferentes níveis de brilho como *flat*, *satín*, semi-brilho e *gloss* [6]. Nas aplicações em interiores, as tintas à base de água emitem menos COV do que as tintas à base de solventes e são preferidas por não afetar a saúde e o meio ambiente.

Geralmente, uma tinta interior mate tem entre 8 a 16% de ligante e uma concentração de pigmentos em volume de 70-85% [9]. O filme é normalmente poroso e com pouco brilho. Níveis de brilho baixos são geralmente conseguidos através do uso de cargas com grande tamanho de partícula e PVC relativamente elevado. O custo é um dos fatores mais importantes para as tintas de interior e influencia muitas das escolhas na formulação e matérias-primas como a utilização de altas quantidades de cargas mais baratas. Assim, o PVC é usualmente elevado, e geralmente acima do CPVC. Os copolímeros com base em acetato de vinilo e estireno são os mais usados como ligantes neste tipo de tinta.

As características necessárias para um bom desempenho de uma tinta mate são: poder de cobertura, resistência à esfrega húmida, resistência à fissuração em espessuras elevadas (*Mud-cracking*), reologia adequada [9].

### **3.4.2 Tinta interior-exterior**

Este tipo de tinta partilha muitas das características - aplicação, aparência e resistência - das tintas de interior, mas a grande e importante diferença é que destas se espera todas essas características enquanto estão sujeitas aos efeitos da radiação UV e das intempéries.

As características pretendidas para uma tinta interior-exterior são: resistência à intempérie e à alcalinidade, resistência à fissuração em espessuras elevadas (*Mud-cracking*); é desejável ainda que exiba: elevada permeabilidade ao vapor de água, resistência ao amarelecimento, baixa captação de poeiras e sujidade e por fim, resistência ao ataque de algas e fungos. [9]

As dispersões estireno-acrílicas são normalmente utilizadas nas tintas para exteriores e também para tintas interior-exterior devido ao seu baixo preço e às suas características, que garantem boa resistência à exposição no exterior, à alcalinidade e à água [6].

A adesão a uma variedade de substratos de arquitetura é também uma característica de desempenho importante, particularmente em aplicações de repintura, onde os substratos já resistiram a inúmeras condições atmosféricas.

Em contraste com as tintas lisas interiores, as tintas lisas exteriores são geralmente formuladas abaixo de CPVC, a fim de proporcionar uma melhor durabilidade.

O teste de exposição no exterior é o método mais direto e confiável para avaliar a durabilidade dos revestimentos decorativos exteriores. O protocolo de exposição mais representativo é aplicar o revestimento a testar em placas no exterior, e, em seguida, avaliar o desempenho durante um período de tempo (3,6,12 meses).



### 3.5 Ecolabel aplicado às tintas: Necessidade e objetivos

Devido à enorme oferta de tintas do mercado e à crescente preocupação com o meio ambiente, tem havido nos últimos anos um aumento da produção de tintas ecológicas. Hoje em dia podemos encontrar no mercado dezenas de insígnias ambientais e cerca de vinte e cinco países oferecem programas de rótulos ecológicos destinados a uma enorme diversidade de produtos. Estes últimos foram criados, numa tentativa de regulamentar o mercado nesta questão, obedecendo a requisitos específicos e rigorosos em termos ambientais. Este sistema tem como finalidade ainda, orientar os consumidores em relação aos produtos que comprem, prestando-lhes informações simples, precisas e cientificamente estabelecidas sobre as características ambientais dos produtos [22].

Objetivos dos critérios Ecolabel [23]:

- 1) Utilização eficiente do produto e a minimização dos resíduos durante o seu ciclo de vida completo;
- 2) Redução dos impactos ambientais mediante a redução das emissões de substâncias tóxicas para a atmosfera, água e solo;
- 3) Controlo da utilização de recursos naturais e de energia

Os critérios são estabelecidos por grupo de produtos, com base numa análise do ciclo de vida dos mesmos. Os critérios para a atribuição do rótulo ecológico da UE a tintas e vernizes, segundo o decreto 2014/312/EU de 28 de Maio de 2014, são:

1. Teor de Pigmento branco e resistência à esfrega húmida
2. Dióxido de titânio
3. Eficiência na utilização
  - a) Rendimento
  - b) Resistência à água
  - c) Aderência
  - d) Abrasão
  - e) Envelhecimento
  - f) Velocidade de transmissão de vapor de água (permeabilidade ao vapor de água)
  - g) Velocidade de transmissão da água líquida (permeabilidade à água líquida)
  - h) Resistência a fungos
  - i) Cobertura de fissuras
  - j) Resistência a álcalis
  - k) Resistência à corrosão
4. Compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis (COV, COSV)
5. Restrição de substâncias e misturas perigosas
  - Restrições globais aplicáveis às classificações de perigo e frases de risco
  - Restrições aplicáveis a substâncias que suscitem muita preocupação

- Restrições aplicáveis a determinadas substâncias perigosas
6. Informação ao consumidor
  7. Informações a incluir no rótulo ecológico da EU

Neste trabalho foram realizados ensaios às tintas que permitem avaliar se estas obedecem a alguns dos requisitos do Ecolabel. Após serem conseguidas as formulações com os parâmetros mais adequados aos das tintas do mercado português, verificou-se se estas tintas cumpriam alguns dos requisitos do Ecolabel, como: o Rendimento a 98% e a Resistência à esfrega húmida.

### **3.6 Formulação de tintas**

Antes de começar a formulação é necessário saber qual o desempenho pretendido para o revestimento assim como o substrato onde a tinta irá ser aplicada. Como explicado anteriormente, os requisitos para uma tinta interior variam relativamente aos de uma tinta de exterior. Todos os componentes contribuem para o comportamento do produto final, sendo que alguns influenciam mais do que outros.

O poder ligante é muito importante pois representa a capacidade de um ligante para manter unidas todas as partículas de pigmento e cargas de modo a formar um filme com as características desejadas. Uma tinta com % superior de ligante tem qualidade superior, o que também influencia o seu custo, no entanto as características do produto aplicado melhoram em relação a uma tinta com menor quantidade.

O principal desafio técnico na formulação de tintas é desenvolver formulações de tintas com uma boa relação custo-benefício e que sejam: estáveis indefinidamente como produto tal qual, filmes aplicados corretamente ao substrato, sem defeitos e que vão de encontro aos requisitos de aparência e 'performance' da aplicação pretendida [6]. Os formuladores devem, ainda, ter em conta, o modo de aplicação da tinta- se é aplicada em pincel, rolo ou *spray* e qual o substrato em que esta vai ser aplicada.

### **3.7 Produção de tintas aquosas**

Quando se obtém a formulação da tinta desejada, procede-se à produção da mesma. A produção de uma tinta aquosa está dividida em três fases: a pré-mistura, a dispersão e o acabamento.

Numa primeira fase, começa-se por adicionar numa tina de inox, aproximadamente metade da quantidade necessária de água (reservando a restante para depois ser adicionada), o anti-calcário e o espessante (éter de celulose) sob agitação num misturador. Para garantir que o espessante é devidamente hidratado, de modo a obter-se um gel transparente e isento de

grumos, este deve ser disperso em água antes de serem adicionadas as restantes matérias-primas. Depois, adiciona-se hidróxido de sódio porque o meio alcalino favorece o aparecimento das unidades celulósicas.

Em seguida é adicionado à mistura anterior, o dispersante, o anti espuma e os bactericidas/fungicidas e procede-se à homogeneização.

Posteriormente, num dispersor, são adicionados os pigmentos e as cargas, adicionando em primeiro lugar os pigmentos (ex: dióxido de titânio), em seguida as cargas mais finas e só depois as mais grossas e também a restante água, visto que é nesta fase que acontece um maior aumento de viscosidade. Os elementos principais de um dispersor são um disco metálico dentado e fixo ao eixo do dispersor que é impulsionado por um motor elétrico de velocidade variável. Os fatores determinantes para que se consiga uma dispersão eficaz são: a velocidade periférica do disco, a dimensão e formato da cuba e as técnicas de fabrico. A velocidade no dispersor, deve ser aumentada até que se forme um vórtex, ou o chamado efeito *doughnut*. Quando se está a fazer bem a dispersão, a pasta tem um especto liso, por outro lado, se a formulação da pasta não estiver correta, esta poderá ter um especto granuloso e o tempo da dispersão poderá ser maior.

A escolha do disco de agitação adequado deve ser função do diâmetro do recipiente onde a tinta é feita. O diâmetro do disco de agitação ( $d$ ) deve ser entre  $1/2$  e  $1/3$  do diâmetro do recipiente,  $D$ . O disco deve estar acima do fundo do recipiente pelo menos  $1/2$  de  $d$ , e finalmente a altura do fluido deve ser 1 a 2 vezes o diâmetro do disco de agitação.

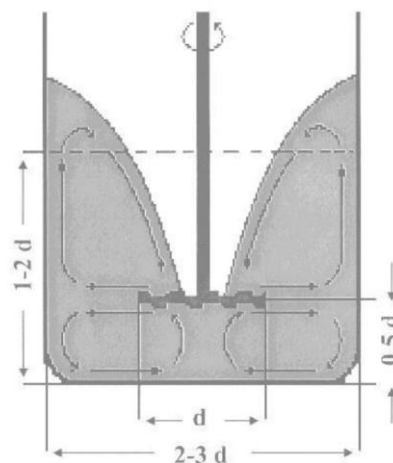


Figura 3.3- Efeito *doughnut* da dispersão [9]

O processo de dispersão envolve 3 etapas: a moagem-dispersão, a molhagem e a estabilização da dispersão. Quando é adicionado um pigmento seco ao meio aquoso da dispersão, a tendência é a formação de aglomerados e agregados. Assim, a dispersão consiste na moagem, a alta velocidade, de maneira a obter uma suspensão de pigmentos num veículo no qual as partículas de pigmentos estão separadas umas das outras. Separam-se as partículas primárias e os agregados mais pequenos, libertando-se o ar contido no interior dos

agregados. Quando isto acontece, atinge-se a 2ª fase, a molhagem, em que cada uma das partículas é envolvida pelo veículo. A estabilização da dispersão das partículas dos pigmentos/cargas é necessária para evitar a floculação reversível e manter uma boa dispersão dos mesmos.

Após a dispersão estar completa, a pasta é deixada a arrefecer a temperatura ambiente para em seguida, no misturador, se proceder ao acabamento. Nesta etapa são adicionados à dispersão outro espessante para se ajustar a viscosidade (lentamente), coalescentes e outros aditivos.

Finalizada a tinta, deixa-se repousar a mesma 24 horas numa sala com temperatura e humidade controladas antes de se poder ser analisada [7] [9].

### Formação de película de filme

A formação da película ou filme é um fenómeno muito importante na tecnologia das emulsões usadas em tintas, pois é desse filme que dependem muitas das propriedades dos revestimentos. A formação do filme em tintas de base aquosa ocorre quando a tinta é aplicada e a água evapora, por secagem física. Durante esse processo, as partículas de pigmento e o ligante, suspensas na água aproximam-se e ação capilar aproxima as partículas de ligante com maior força, formando-se um filme contínuo.

Este fenómeno designado por **coalescência**, tem lugar a uma dada temperatura, a TMFF que é característica de cada polímero e depende, por sua vez da temperatura de transição vítrea como referido anteriormente. Esta temperatura pode ser baixada pelos “coalescentes” que asseguram uma plastificação temporária. No entanto, as condições de secagem do meio, têm que garantir uma temperatura igual ou superior à TMFF, senão a coalescência não ocorre. À medida que um polímero é arrefecido até à  $T_g$  ou abaixo, a mobilidade dos segmentos que o constituem fica congelada e este torna-se frágil e duro, visto que o seu módulo de elasticidade é muito elevado. Assim que a temperatura aumenta acima da  $T_g$ , as restrições na mobilidade dos segmentos do polímero diminuem e este torna-se macio e elástico [24].

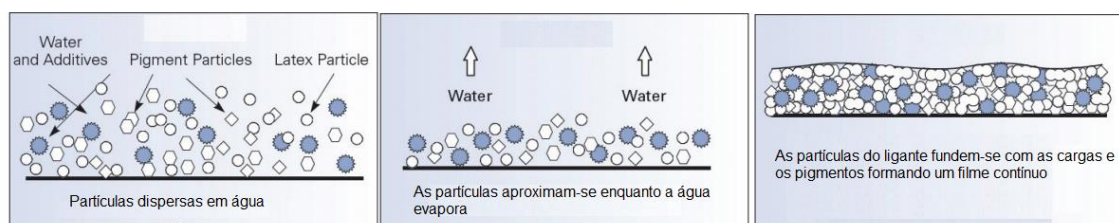


Figura 3.4- Processo de formação de filme- coalescência. Adaptado de [25]

Existem muitos fatores que influenciam a secagem de uma tinta, causando uma secagem demasiado rápida e afetando a formação do filme, como por exemplo uma temperatura elevada, ventos, humidade reduzida, exposição direta à luz solar.

## 4 Parte experimental

O presente capítulo é dividido em três partes, a primeira, denominada Levantamento de Mercado, explica como foi feita toda a pesquisa de tintas de Mercado e calculados os valores médios dos parâmetros característicos das tintas representativas no mercado. Na segunda parte (Planeamento de experiências e determinação das formulações orientativa) foram estabelecidos os objetivos para o trabalho experimental. A terceira parte sumariza os perfis de ensaio utilizados na caracterização das tintas interior-exterior e interior mate.

### 4.1 Levantamento do mercado

Em primeiro lugar, foi realizada uma pesquisa para perceber quais eram os valores médios das características mais importantes das tintas do mercado português e espanhol.

No Laboratório de Assistência Técnica e Aplicação da Resiquímica, são analisadas amostras de tintas enviadas por clientes, que são, em geral, os grandes produtores de tintas de Portugal e Espanha. Os resultados dos testes a diferentes parâmetros feitos às amostras de tintas de ambos os mercados são guardados em relatórios numa base de dados. Muitas vezes estes resultados são comparados para fazer estudos de mercado.

Foram analisados os relatórios dos trabalhos realizados para clientes nos dois mercados, desde 2010 a 2014, perfazendo um total de 57 relatórios e uma amostragem de 136 tintas. Com base nisso, foram selecionados e recolhidos os valores de parâmetros importantes, em cada trabalho, como: Resíduos sólidos (RS), o Teor em orgânicos e Teor em carbonatos, a Densidade e a Viscosidade (Stormer).

Para âmbitos deste estudo, considerou-se que as tintas se dividem de acordo com as percentagens de ligante em: tinta mate (TM), tinta interior-exterior (TIE) e tinta exterior (TE). A classificação utilizada foi a seguinte:

Tabela 4.1- Divisão do tipo de tinta de acordo com percentagem de ligante

Teor em ligante (%)	Tipo de tinta
> 18%	TE
12% até 18%	TIE
<11%	TM

Depois de fazer esta classificação, foi calculada a média, a variância e o desvio padrão de cada uma das características avaliadas para cada tipo de tinta (TM, TIE E TE). Com o desvio padrão foi possível determinar um valor mínimo e um máximo para cada característica, para se determinar o intervalo de valores.

Os resultados finais para os três tipos de tinta avaliados em todo o mercado ibérico (Portugal e Espanha) estão representados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Características para os três tipos de tinta no mercado ibérico

	Tipo de tinta	TM	TIE	TE
<b>RS (%)</b>	média	<b>57,6</b>	<b>57,3</b>	<b>58,7</b>
	mín.	51,5	53,0	54,2
	máx.	63,6	61,6	63,1
<b>Teor em Orgânicos (%)</b>	média	<b>8,0</b>	<b>14,2</b>	<b>21,7</b>
	mín.	5,8	12,1	19,0
	máx.	10,2	16,4	24,5
<b>Teor em Carbonatos (%)</b>	média	<b>32,1</b>	<b>17,1</b>	<b>11,4</b>
	mín.	19,8	7,5	5,2
	máx.	44,3	26,8	17,7
<b>Densidade (kg/L)</b>	média	<b>1,526</b>	<b>1,477</b>	<b>1,422</b>
	mín.	1,396	1,386	1,300
	máx.	1,612	1,568	1,544
<b>Viscosidade Stormer (KU)</b>	média	<b>116,1</b>	<b>110,7</b>	<b>109,8</b>
	mín.	94,5	98,4	98,4
	máx.	123,8	123,0	121,1

A média dos resíduos sólidos não difere de forma significativa de uma tinta mate para uma tinta interior-exterior, mas é ligeiramente superior para uma tinta exterior. Quanto ao teor em orgânicos, vai aumentando da tinta mate para a tinta exterior. A média do teor em carbonatos, sofre uma diminuição da tinta mate para a tinta exterior, o que seria de esperar visto que se tenta aumentar a opacidade nas tintas interior mate com o aumento de cargas que providenciam preenchimento.

Em seguida, apresentam-se os resultados para cada um dos mercados. Começando com o mercado português, os resultados para os Resíduos sólidos, Teor em Carbonatos e Orgânicos encontram-se na Figura 4.3.

A média dos resíduos sólidos difere muito pouco de uma tinta mate para uma tinta interior-exterior, mas é ligeiramente superior para uma tinta exterior. Quanto ao teor em orgânicos, aumenta da tinta mate para a tinta exterior. Por sua vez, a média do teor em carbonatos, decresce da tinta mate para a tinta exterior. Este último parâmetro é também o que apresenta maiores desvios padrões pois depende muito de cada produtor de tinta.

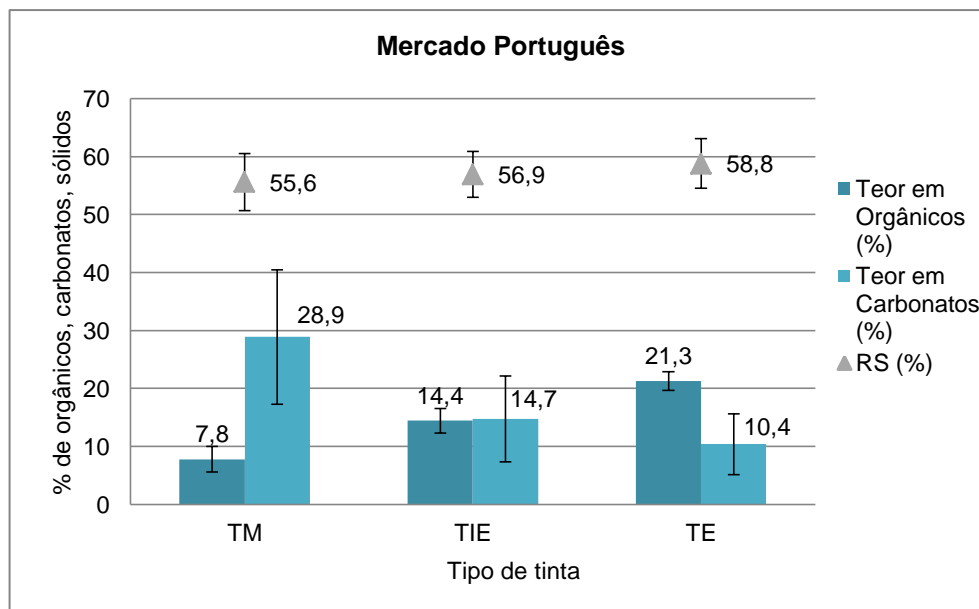


Figura 4.1- Médias e respetivos desvios padrões dos Resíduos sólidos, teor em orgânicos e carbonatos para os diferentes tipos de tintas

Foi realizada a mesma análise para o mercado espanhol e os resultados apresentam-se em seguida na Figura 4.2.

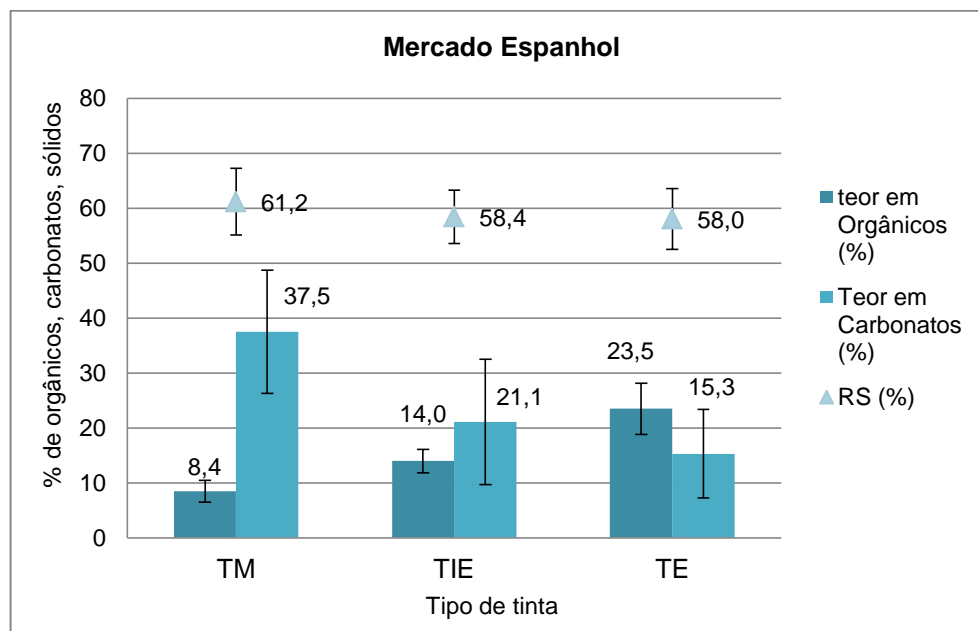


Figura 4.2- Médias e respetivos desvios padrões dos teores em orgânicos, carbonatos e resíduos sólidos no mercado espanhol

Em Espanha, o teor de sólidos decresce da tinta mate para a tinta exterior. O teor em ligante aumenta da tinta mate para a tinta exterior. A quantidade de carbonatos vai diminuindo da tinta mate para a tinta exterior. Em seguida são comparados os dois mercados.

### Comparação de Mercados

Na Figura 4.3 são comparadas as características do mercado português e espanhol, já apresentadas nos gráficos anteriores. **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** O teor em orgânicos das tintas espanholas e portuguesas é praticamente igual para todos os tipos de tintas, aumentando em ambos os mercados da tinta mate para a tinta exterior. O teor em carbonatos das tintas espanholas é muito superior ao das tintas portuguesas, diminuindo da tinta mate para a tinta exterior, tanto em Portugal como em Espanha.

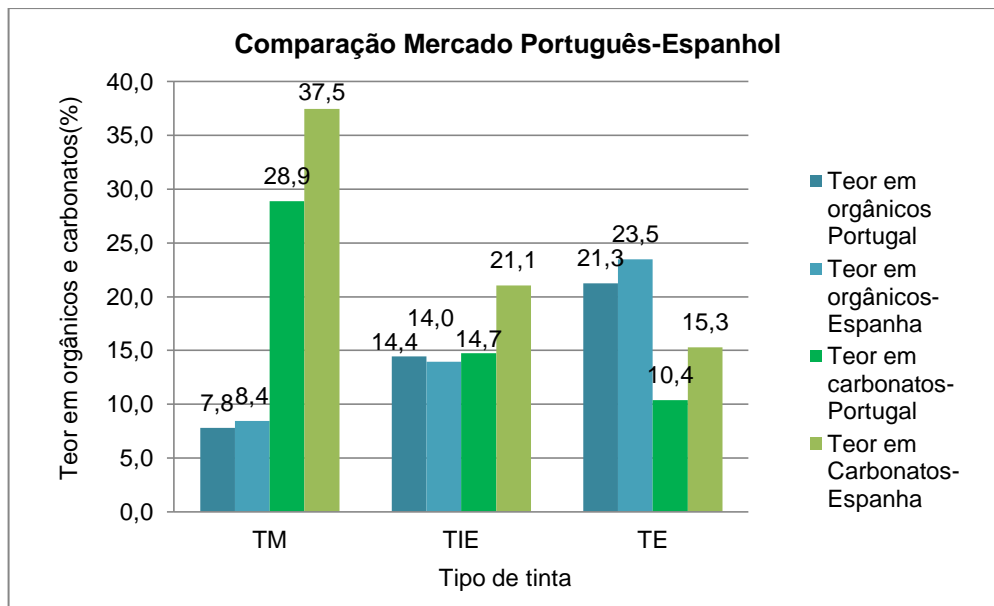


Figura 4.3- Teor em orgânicos e carbonatos nos diferentes tipos de tintas em Portugal e Espanha

O teor em carbonatos das tintas espanholas é muito superior ao das tintas portuguesas. A quantidade de carbonatos diminui da tinta mate para a tinta exterior, tanto em Portugal como em Espanha.

Na Figura 4.4, compara-se o teor de resíduos sólidos nas tintas do mercado português e espanhol. Observa-se que a variação do teor de resíduos sólidos com o tipo de tinta varia de forma oposta no mercado português e espanhol. Em Portugal, o teor de resíduos sólidos aumenta da tinta mate para a tinta exterior enquanto em Espanha decresce da tinta mate para a tinta exterior. Isto acontece porque os fabricantes espanhóis tendem a usar muitas cargas densas nas tintas mate, principalmente carbonatos de cálcio para preencher e diminuir os custos, o que resulta num aumento do teor de sólidos. Apesar da variação de comportamento ser oposta, os valores para as tintas TIE e TE são praticamente iguais, diferindo apenas no caso da TM.



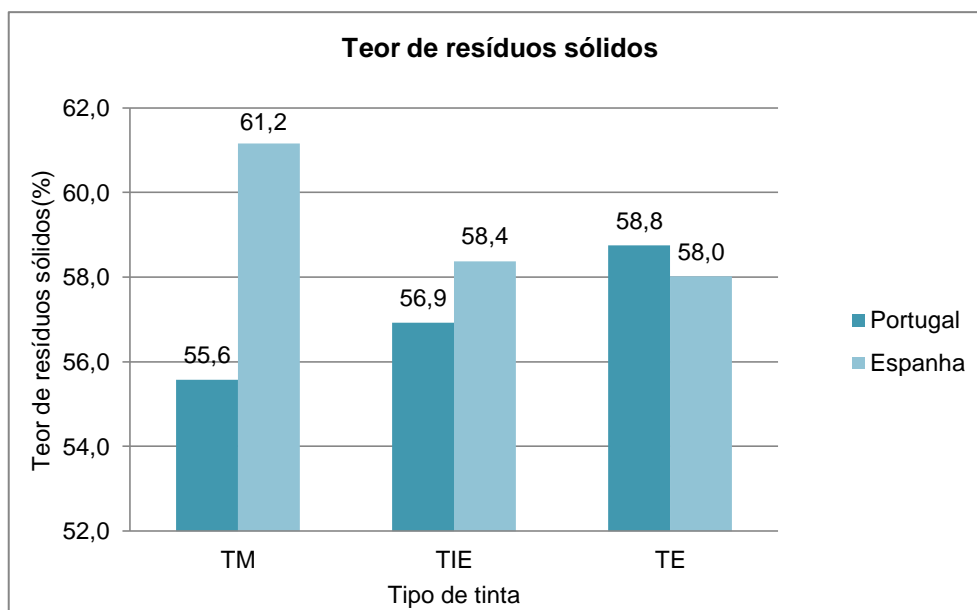


Figura 4.4- Médias dos teores em resíduos sólidos nos diferentes tipos de tintas em Portugal e Espanha

Em seguida, são comparadas os valores de Viscosidade Stormer (Figura 4.5) e de Densidade (Figura 4.6) para os três tipos de tinta, em Portugal e Espanha.

Como se pode observar, pela Figura 4.5 e pela Figura 4.6 os resultados para Viscosidade e para a Densidade apresentam desvios padrões relativamente grandes, com valores entre 10-14 e 0,09-0,11, respetivamente para os três tipos de tinta. Este desvio pode dever-se ao facto das médias serem calculadas para tintas de mercado de diferentes tipos, produzidas tanto com resinas vinílicas como resinas acrílicas e estireno-acrílicas.

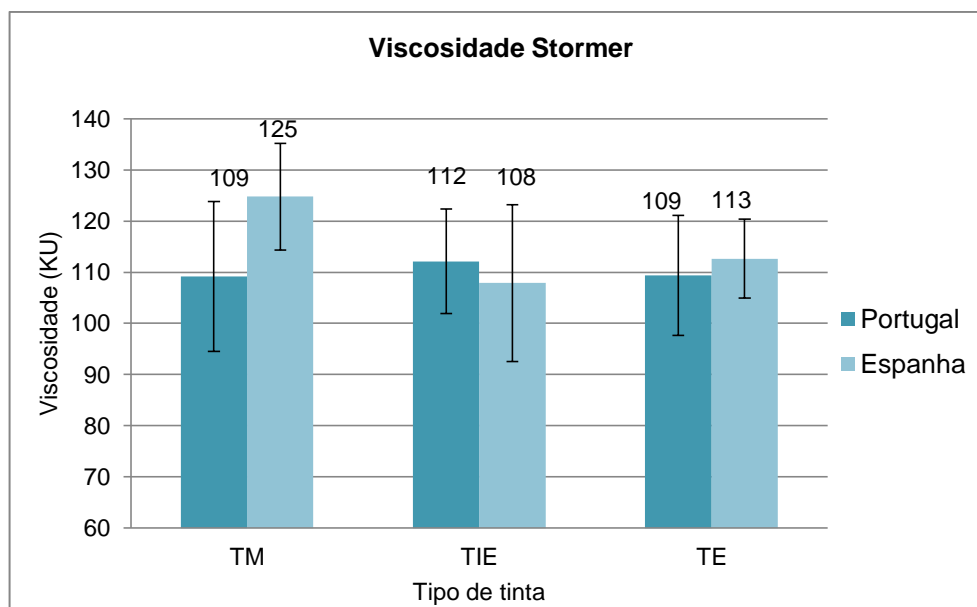


Figura 4.5- Viscosidades médias e respetivos desvios padrões nos diferentes tipos de tintas em Portugal e Espanha

Em geral as tintas espanholas têm uma viscosidade superior às portuguesas, exceto no caso das tintas interior-exterior. Nas tintas portuguesas a variação de viscosidade em função do tipo de tinta não é muito acentuada ao contrário das tintas espanholas, nas quais se nota uma maior diferenciação da TM em relação às outras.

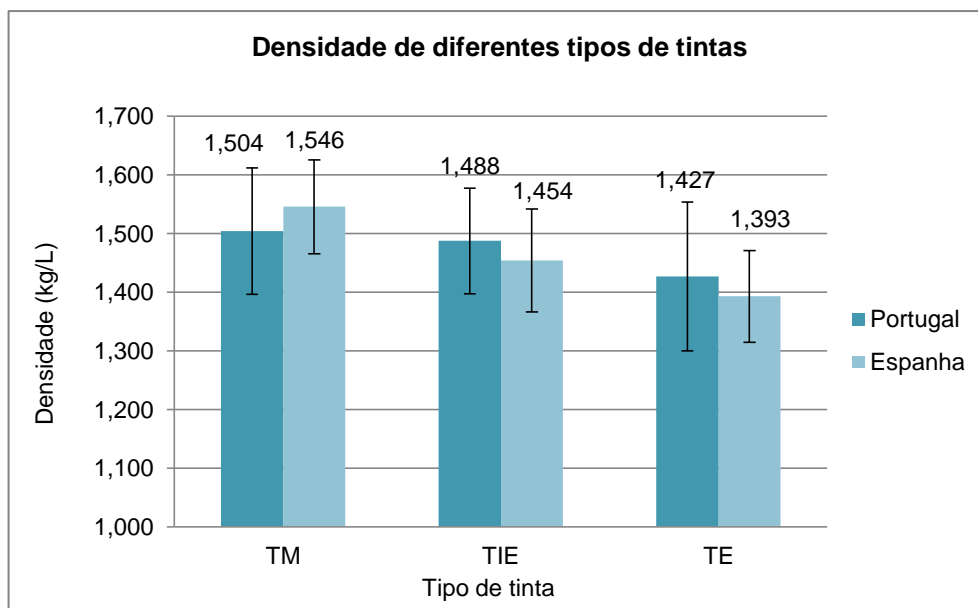


Figura 4.6- Densidades médias e respetivos desvios padrões nos diferentes tipos de tintas em Portugal e Espanha

Na Figura 4.6, evidencia-se que a densidade das tintas diminui da tinta mate para a tinta exterior, em ambos os mercados. As tintas mate têm, em geral, uma densidade superior aos restantes tipos de tintas, o que dá uma ideia do tipo de cargas utilizadas na sua formulação (mais pesadas). As tintas mate espanholas têm uma densidade superior às portuguesas, também devido ao recurso a mais cargas de carbonato de cálcio (mais densas de modo a preencher). No entanto, nos restantes casos optam por cargas menos densas.

## Análise das tintas do mercado Português e Espanhol

De modo a confirmar os resultados anteriores, foram ainda analisadas as fichas técnicas dos três tipos de tinta referidos anteriormente das marcas com maior quota nos dois mercados. Os dados foram obtidos através de uma pesquisa das fichas técnicas disponíveis nos respetivos *websites* das marcas para cada tipo de tinta- mate, interior-exterior e exterior. As marcas são denominadas de A a F por motivos de confidencialidade.

Foram examinados alguns dos mesmos parâmetros referidos anteriormente (Resíduos sólidos, Densidade e Viscosidade (Stormer)) e ainda os compostos orgânicos voláteis (COV) de cada tinta. Em cada marca foram analisadas, em média, aproximadamente seis tintas, duas de cada tipo.

Tabela 4.3- Resultados obtidos para seis marcas de tintas portuguesas

Marca	Tipo de tinta	Média teor de sólidos (% em peso)	Média densidade (kg/L)	Média viscosidade Stormer (KU)	Média COV's (g/L)
<b>A</b>	Exterior	53	1,390	108	11
	Interior-exterior	56	1,384	118	14
	Interior mate	58	1,513	105	15
<b>B</b>	Exterior	55	1,335	106	40
	Interior-exterior	56	1,457	94	25
	Interior mate	56	1,420	100	30
<b>C</b>	Exterior	59	1,352	120	40
	Interior-exterior	57	1,373	92	30
	Interior mate	61	1,488	104	30
<b>D</b>	Exterior	58	1,451	108	30
	Interior-exterior	54	1,432	107	29
	Interior mate	N/D	N/D	N/D	N/D
<b>E</b>	Exterior	56	1,365	125	35
	Interior-exterior	49	1,430	96	28
	Interior mate	53	1,500	100	30
<b>F</b>	Exterior	N/D	N/D	N/D	N/D
	Interior-exterior	56	1,387	112	21
	Interior mate	55	1,447	112	26

<sup>2</sup>

<sup>2</sup> N/D- não disponível

Observa-se na Tabela 4.3, que dentro do mesmo tipo de tinta, nas diferentes marcas, os valores das diferentes propriedades não variam muito, principalmente quanto ao teor de sólidos. Os valores dos teores de ligante e de carbonatos são valores confidenciais da cada produtor e por isso não estão disponíveis em fichas técnicas.

Com base nas informações anteriores, foram calculadas as médias dos parâmetros em análise para cada tipo de tinta, representadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Representação dos valores médios dos parâmetros em estudo utilizados no mercado português

Tipo de tinta	Média teor de sólidos (% em peso)	Média densidade (kg/L)	Média viscosidade Stormer (KU)	Média COV's (g/L)
TE	56	1,379	113	31
TIE	54	1,415	103	25
TM	56	1,473	104	26

Foi realizada a mesma análise para o mercado espanhol para as marcas de tinta com maior representação no mercado. A Tabela 4.5 resume as médias calculadas para cada tipo de tinta em cada marca espanhola. É de salientar que a maior parte das fichas técnicas das marcas espanholas não faz distinção entre as tintas interior-exterior e a tinta exterior. Por esta razão, as tintas exteriores encontram-se dentro do tipo de tinta interior-exterior.

Tabela 4.5- Médias dos parâmetros analisados para os diferentes tipos de tintas de marcas espanholas

Marca	Tipo de tinta	Média teor de sólidos (% em peso)	Média densidade (kg/L)	Média viscosidade Stormer (KU)	Média COV's (g/L)
A	Interior-exterior	54	1,532	131	15
	Interior mate	60	1,430	113	14
B	Interior-exterior	55	1,450	130	17
	Interior mate	59	1,508	139	20
C	Interior-exterior	55	1,387	115	16
	Interior mate	N/D	N/D	N/D	N/D
D	Interior-exterior	62	1,515	116	25
	Interior mate	65	1,601	121	25
E	Interior-exterior	66	1,563	166	N/D
	Interior mate	65	1,588	184	N/D
F	Interior-exterior	62	1,493	94	26
	Interior mate	64	1,540	94	0
G	Interior-exterior	62	1,510	152	35
	Interior mate	60	1,569	145	30

A Tabela 4.6 reúne as médias dos parâmetros examinados de todas as marcas de tintas do mercado espanhol.

Tabela 4.6- Representação dos valores médios dos parâmetros em estudo utilizados no mercado espanhol

Tipo de tinta	Média teor de sólidos (% em peso)	Média densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Média viscosidade (Stormer KU)	Média COVs (g/L)
TIE	59	1,493	129	22
TM	62	1,539	133	22

Foram comparados os resultados anteriores do mercado português e espanhol entre si e com os resultados dos trabalhos avaliados na Resiquímica, representados na Figura 4.7 por, respetivamente, Mercado Portugal/Espanha e Trab. RQ PT/ESP.

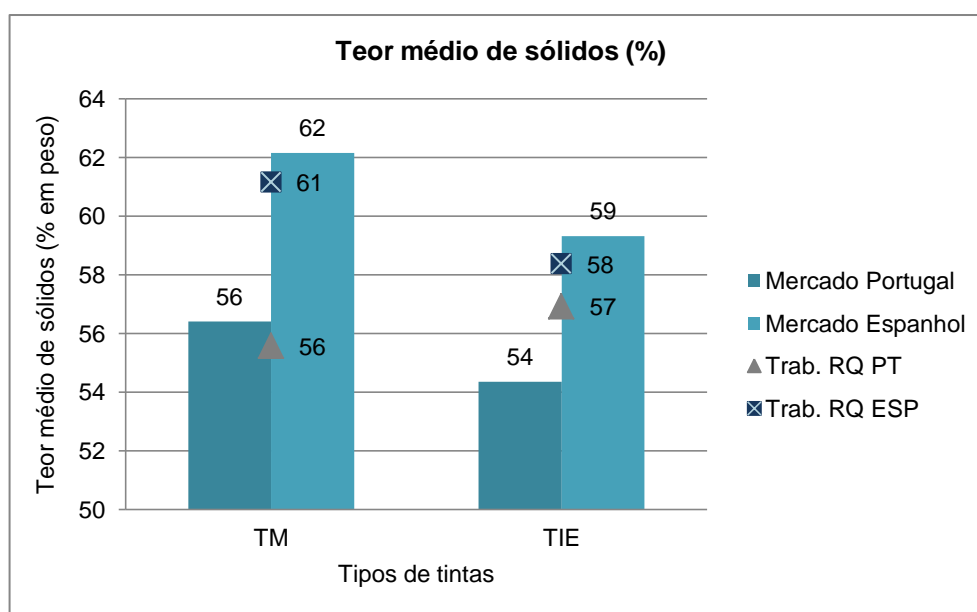


Figura 4.7- Comparação do teor de sólidos nos trabalhos realizados na Resiquímica-RQ (pontos) e no Mercado português e espanhol (barras verticais)

Os resultados do teor de sólidos têm o mesmo comportamento e valores muito próximos no levantamento de trabalhos realizados na Resiquímica e nas fichas técnicas de mercado para as tintas portuguesas e espanholas, como se pode observar na Figura 4.7.

Na mesma Figura 4.7, pode-se notar que o resultado do teor de sólidos, avaliado nas tintas interior-exterior em Portugal, é ligeiramente superior no levantamento de trabalhos da Resiquímica em comparação com os valores das fichas técnicas das marcas de tintas portuguesas.

Em seguida, na Figura 4.8 e 4.9 comparam-se as viscosidades e densidades médias que são referidas nas fichas técnicas dos produtores de tintas. As tintas mate têm, em geral, uma viscosidade superior às tintas interior-exterior, tal como verificado no levantamento de mercado

dos trabalhos da Resiquímica. As tintas espanholas têm uma viscosidade superior às portuguesas, nos dois tipos de tinta.

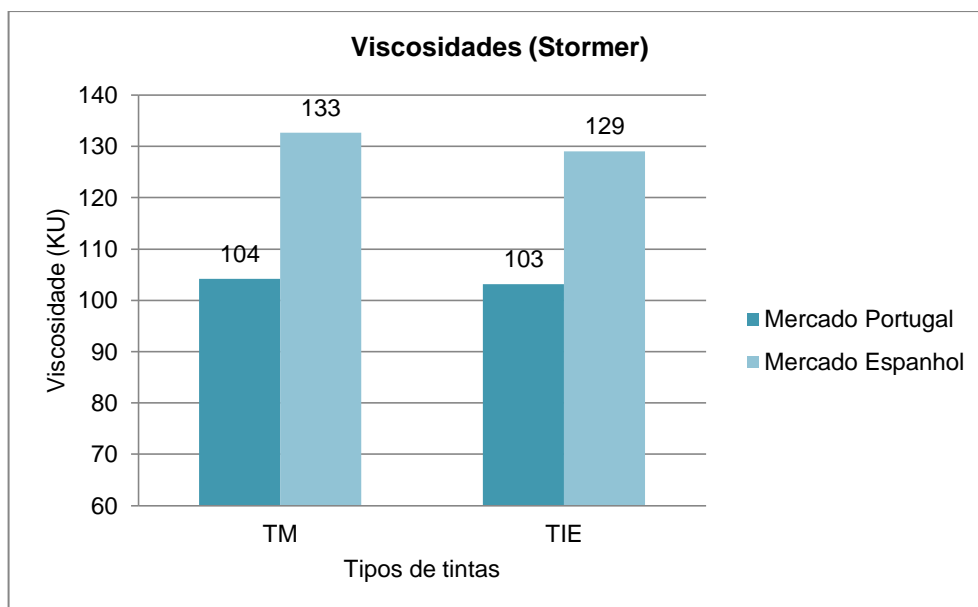


Figura 4.8- Comparação das Viscosidades Stormer

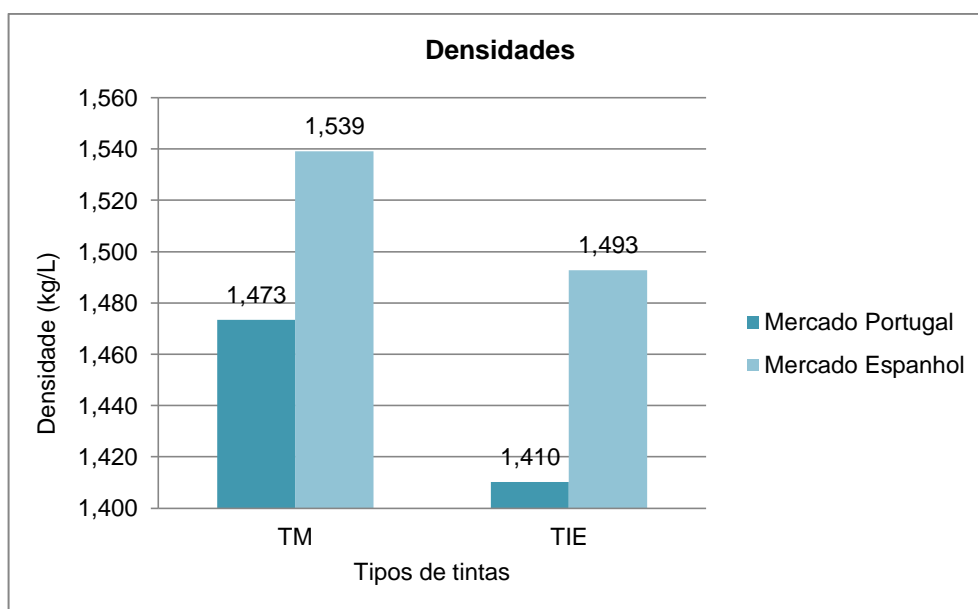


Figura 4.9- Comparação das Densidades médias

Na Figura 4.9, verifica-se que as tintas interior mate têm, em geral, uma densidade superior às tintas interior-exterior, o que confirma os resultados médios do levantamento dos trabalhos feitos na Resiquímica. Tal como referido anteriormente, as tintas espanholas têm uma densidade superior às portuguesas nos tipos de tintas avaliadas.

## 4.2 Planeamento de experiências e determinação das formulações orientativas

Após realizado o estudo de mercado e conhecendo os valores médios dos parâmetros essenciais das tintas representativas no mercado português, do tipo interior-exterior e interior mate, são em seguida definidos os objetivos de mudança para ambas as tintas.

A dispersão utilizada é a mesma para os dois tipos de tinta, uma dispersão aquosa isenta de plastificantes e alquilfenoletoxilados, baseada em acetato de vinilo (VAM) e éster vinílico do ácido versático (VeoVa).

Os resultados obtidos no capítulo 4.1 Levantamento do mercado são mais precisos e fiáveis do que os obtidos pela análise das fichas técnicas, pois não só têm em conta uma amostra maior de tintas como as mesmas foram analisadas pelos métodos de ensaio da Resiquímica. Por essa razão, as conclusões desse capítulo são utilizadas em seguida para definir os objetivos a alcançar para cada tipo de tinta. Todas as propriedades referidas em seguida são de grande importância para a formulação de uma tinta e foram as que mais se tiveram em conta na decisão de uma nova formulação.

### 4.2.1 Tinta interior-exterior:

As propriedades das formulações utilizadas na RQ e as do mercado português são as a seguir indicadas:

Tabela 4.7-Comparação de propriedades da formulação Resiquímica e da formulação de mercado para tinta interior-exterior

Propriedades	TIE RQ	TIE Mercado
RS (%)	61	57
Teor em Ligante (%)	8	14
Teor em Carbonatos (%)	34	15
Densidade (kg/L)	1,504	1,488
Viscosidade Stormer (KU)	111	112

Como se pode observar na Tabela 4.7, no mercado português, a tinta interior-exterior contém uma quantidade de carbonatos duas vezes inferior às tintas caracterizadas na RQ, mas a densidade desta é só ligeiramente inferior. Isto pode indicar que as cargas utilizadas são mais densas. O teor em ligante no mercado também é superior ao das formulações na RQ, e isto pode ter influência em diversas propriedades da qualidade da tinta.

Sendo assim, os objetivos que se pretende atingir para este tipo de tinta são:

- Aumentar o teor em ligante de 8,5% para aproximadamente 13-14%;
- Diminuir o teor em sólidos de 61% para ≈57-58%;

- Diminuir para metade o teor em carbonatos (de 34% para aproximadamente 15%);
- Diminuir a densidade para um intervalo entre 1,397-1,578 g/cm<sup>3</sup> e manter a viscosidade mais ou menos na gama 102-122 KU.

Começando pela formulação base da TIE utilizada na RQ, modificou-se em primeiro lugar a quantidade de alguns componentes, como o ligante, de maneira a aproximarem-se de uma formulação de mercado. Visto que a dispersão tem um conteúdo em sólidos de 55%, então para se conseguir um teor de 13-14% na formulação a 100%, a quantidade de ligante a colocar é de aproximadamente 23% do peso da formulação final.

As principais mudanças efetuadas na primeira tentativa de formulação estão representadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8-Modificações iniciais na formulação base de uma tinta interior-exterior

Formulação base TIE RQ	Modificação na formulação
Agente molhante	Aumentou para o dobro
Espessante celulósico	<i>Wekcelo</i> HEC 30000 B substituído por Natrosol HHBR 250
Ajuste pH	Amónia substituída por Soda a 10%
Dióxido de Titânio	Aumentou 2%
Carga Silicato Alumínio	Diminuiu para metade
Cargas Carbonato de Cálcio	Diminuiu de 33% para 18-20%
Dispersão: Polidisp 7241 (ca 55%): 15,45%	Dispersão: Polidisp 7241 (ca 55%): 23%
Coalescente Texanol + <i>White Spirit</i>	<i>White Spirit</i> eliminado

O *White Spirit* foi eliminado por ser um coalescente que contribui para a emissão de COV e é proibido por algumas legislações ambientais como o Ecolabel.

#### 4.2.2 Tinta interior Mate

Tendo em conta que as propriedades das formulações utilizadas na RQ e as do mercado português, respetivamente são:

Tabela 4.9- Comparação de propriedades da formulação Resiquímica e da formulação de mercado para tinta mate

Propriedades	TM RQ	TM Mercado
RS (%)	55	56
Teor em ligante (%)	5	8
Teor em Carbonatos (%)	32	29
Densidade (kg/L)	1,450	1,504
Viscosidade Stormer (KU)	102	109



A tinta mate produzida na RQ encontra-se mais perto da formulação orientativa que existe no mercado, sendo mais representativa. As diferenças mais significativas encontram-se na densidade e na viscosidade, parâmetros que são superiores no mercado.

Sendo assim, os objetivos para esta tinta são:

- Aumentar a quantidade de ligante de 5,5% para aproximadamente 7-8%;
- Manter o teor de sólidos (%);
- Diminuir o teor em carbonatos de 32% para 28-30%;
- Aumentar a densidade e manter a viscosidade na gama 95-125 KU.

Neste caso, começou por se analisar a formulação base da TM e fazer as modificações nos componentes que vão influenciar, principalmente, o teor em orgânicos e carbonatos: a quantidade de dispersão aumenta para 13% e a quantidade de carbonatos diminui. Na Tabela 4.10 estão representadas as modificações à formulação base da TM da Resiquímica.

Tabela 4.10- Modificações iniciais na formulação base de uma tinta interior mate

Formulação base TM RQ	Modificação na formulação
Agente molhante	Aumentou para o dobro
Espessante celulósico	Wekcelo HEC 15000 I substituído por Natrosol HHBR 250
Ajuste pH	Amónia substituída por Soda a 10%
Dióxido de Titânio	Aumentou para 9%
Carga Silicato Alumínio	Diminuiu para metade
Cargas Carbonato de Cálcio	Diminuiu de 32% para 26%
Dispersão: Polidisp 7241 (ca 55%): 10%	Dispersão: Polidisp 7241 (ca 55%): 13%
Coalescente Texanol + <i>White Spirit</i>	<i>White Spirit</i> Eliminado

A formulação de cada nova tinta foi feita por tentativa e erro, visto que foram observados os resultados da primeira formulação e em seguida foram feitas as alterações conforme a propriedade que se queria alterar.

As maiores variações realizadas nas formulações foram em relação à quantidade e ao tipo de cargas utilizadas. Todas as cargas referidas na seção 3.2.4 foram utilizadas e a Tabela 4.11 reúne as principais características das mesmas em maior detalhe.

Tabela 4.11 - Cargas utilizadas no presente estudo e as suas principais características [5] [7] [9] [12] [19]

Nomes das Cargas	Tipo	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Absorção em óleo g/100g	Índice de refração	TMP (µm)	Propriedades
Omyacarb 5 Extra	Carbonato de Cálcio Natural	2,7	16	1,65	6	Preenchimento, controlo de corrosão, baixo preço
Omyacarb 2 Extra		2,7	18	1,65	3	
Omyacarb Extra CL		2,7	20	1,65	0,9	
Dolomita	Carbonato Ca e Mg (Dolomite)	2,7-2,9	17-24	1,6	0,1-40	Preenchimento e dureza
Branco fixo (Barita EWO)	Sulfato Bário (Barita)	4,2	15-25	1,64	2-30	Boa dureza e resistência a tensões peculiares; elevada densidade
Alusil ET	Silicato Alumino precipitado	2,1	0.3	1,54	4	Preenchimento e opacidade
Polestar 200P	Silicato Alumínio (caulino calcinado)	2,6	50	1,57	0,5-3,5	Preenchimento; opacidade; resistência à esfrega
Micromica W1	Silicato de K e Al hidratado (Muscovite)	2,84	51	N/D	5-50	Maior resistência à fissuração à difusão da humidade e O <sub>2</sub> ; reduz preço das tintas
Talco OXO	Talco; Silicato de Magnésio Hidratado	2,7	36	N/D	2-15	Preenchimento; reduzir o brilho e melhorar a lixabilidade dos produtos (filme macio)

### 4.3 Métodos de ensaio

A caracterização das tintas pode dividir-se na determinação de propriedades do produto tal qual e de propriedades do produto aplicado. A maior parte destes ensaios são efetuados numa sala climatizada em condições de temperatura e humidade controladas, de  $23 \pm 2$  °C e  $50 \pm 5$  %, respetivamente.

São apresentados, na Tabela 4.12, os perfis de ensaio utilizados na caracterização das tintas interior-exterior e interior mate. Os métodos de ensaio foram desenvolvidos na Resiquímica, sendo geralmente, baseados em Normas Europeias e têm uso corrente no Laboratório de Assistência Técnica e Aplicação.

A descrição detalhada de todos os métodos de ensaio encontra-se em anexo. Tanto o método da Aplicabilidade, como o do Envelhecimento natural no exterior de revestimentos e o da Estabilidade acelerada à armazenagem foram aplicados apenas às formulações finais, nas quais se obtiveram melhores resultados.

Tabela 4.12-Métodos de ensaio utilizados

Caraterísticas analisadas	Método de ensaio
<b>Produto tal qual</b>	
Teor em sólidos	MR012
Viscosidade Brookfield	MR005
Viscosidade Stormer	MR506
Viscosidade ICI-Cone	MR004
pH	MR015
Densidade	MR507
Massa volúmica seca	MR582
<b>Produto Aplicado</b>	
Aplicabilidade	MR516
Aspecto de aplicação/Lacagem	MR503
Parâmetros CIELab	MR515
Brilho	MR504
Razão de contraste	MR517
Rendimento a RC 98%	MR555
Tensão de película	MR577
Fissuração a espessuras elevadas- <i>Mud-Cracking</i>	MR534
Resistência à esfrega húmida- Ciclos (DIN)	MR518
Resistência à esfrega húmida- Perda de espessura (ISO)	MR518
Envelhecimento artificial acelerado em QUV (28 dias) [1]	MR512
Estabilidade acelerada à armazenagem	MR513
Envelhecimento natural no Exterior de revestimentos [1]	MR514

MR- Método Resiquímica [1]-Métodos aplicados apenas a tintas interior-exterior

Juntamente com o método MR518, é calculada a Massa volúmica seca de revestimentos (MR582).

Os resultados do Envelhecimento natural no Exterior de revestimentos não estão disponíveis no momento da escrita da presente dissertação pois o tempo de análise requerido para a obtenção destes valores supera o prazo de entrega.

## 5 Apresentação e discussão dos resultados experimentais

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais que se consideram significativos para este trabalho. Está dividido em duas partes: a primeira contém os resultados para a tinta Interior-exterior e a segunda para a tinta Interior Mate.

### 5.1 Tinta Interior-Exterior

Foram produzidas 16 tintas até serem atingidos resultados o mais próximos possível do objetivo. As primeiras formulações (A-J) serviram para se perceber como é o comportamento das diferentes cargas com a quantidade de emulsão e como essas quantidades influenciam as propriedades iniciais mais importantes (Densidade, viscosidade, teor de sólidos) e as propriedades do produto aplicado (Lacagem, Razão de contraste, Tensão de película, *Mud-cracking*). Nas formulações seguintes (J-Q), as propriedades do produto aplicado já apresentavam melhores resultados e através de pequenas mudanças foi possível obter a formulação final mais próxima do objetivo.

É importante referir que nas primeiras formulações não foram feitos os ensaios de Estabilidade acelerada à armazenagem por razões de carácter prático. Pela mesma razão, o ensaio de Resistência à esfrega húmida- Perda de espessura foi apenas aplicado em três formulações. Na tabela 5.1 estão os resultados das propriedades iniciais das formulações A-H.

Tabela 5.1- Resultados iniciais das formulações A-H

Caraterística	A	B	C	D	E	F	G	H
<b>Resíduo sólido (%)</b>	59,3	61,9	58,7	61,6	61,5	61,4	58,1	60,4
<b>Viscosidade</b>								
ICI Cone&Placa a 25°C (P)	1,5	2,7	2,1	1,2	1,1	1,3	0,9	1,2
Stormer a 23°C (KU)	102,6	119,1	93,9	98,4	98,9	98,1	93,4	93,0
Brookfield a 23°C H4, 20rpm (mPa.s)	8100	18500	4350	7900	7700	7300	5850	5700
<b>pH</b>	8,52	9,09	9,54	9,52	8,97	9,37	9,43	9,44
<b>Densidade a 23°C</b>	1,448	1,474	1,388	1,474	1,464	1,48	1,44	1,461
<b>PVC (%)</b>	56,4	57,3	56,0	56,6	56,0	54,7	53,8	57,0

Tabela 5.2-- Resultados obtidos das propriedades do produto aplicado das formulações A-H

Caraterística	A	B	C	D	E	F	G	H
<b>Lacagem<sup>1</sup></b>	4	4-5	0	1-2	1	2	2-3	1-2
<b>Parâmetros CIELab</b>								
L	97,06	97,26	97,03	97,20	97,12	97,33	97,20	97,41
a	-0,90	-0,87	-1,01	-0,92	-0,99	-0,88	-1,00	-1,01
b	3,26	3,88	3,90	3,70	3,66	3,82	2,84	3,07
<b>Brilho (u.b.)</b>								
∠ 20°	1,8	1,8	1,5	1,8	1,8	1,8	1,8	1,6
∠ 60°	2,4	2,3	2,5	2,5	2,6	2,6	2,7	2,5
∠ 85°	2,3	2,4	2,3	2,6	2,6	2,4	1,8	1,7
<b>Razão de contraste (%)</b>	87,24	89,39	88,99	90,19	86,93	91,11	89,65	90,08
Espessura filme seco (μm)	37	34	35	40	29	27	26	25
<b>Rendimento a RC 98% (m<sup>2</sup>/l)</b>	4,6	5,2	5,5	5,8	---	5,2	---	---
<b>Tensão de película</b>	3-4	2-3	1	2-3	1-2	2	0-1	0
<b>Mud-cracking</b>								
Espessura filme húmido (μm)	1400	1200	900	1700	1350	1800	1800	1700
Espessura filme seco (μm)	480	570	290	>600	403	>600	>600	>600
<b>Resistência à esfrega húmida (ciclos)</b>	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000

<sup>1</sup> 0 – Ótimo; 5 – Péssimo<sup>3</sup> N-Nulo; B - Baixo ; M - Médio ; E - Elevado<sup>7</sup> I - Elevada; II - Média; III - Baixa<sup>11</sup> Classes 1 (<5μm), 2 (<20μm) e 3 (<70μm) - 200 ciclos de esfrega; Classes 4 (<70μm) e 5 - 40 ciclos de esfrega

Nas **formulações A e B**, começou por se aumentar a percentagem de dióxido de titânio de 11% para 13%, quantidade que se manteve até chegar à formulação final. Na formulação base, a quantidade total de Carbonatos, Omyacarb, era aproximadamente 33,6% e foi reduzida na primeira formulação (A) para 20% e para 16% na segunda (B). Quanto às restantes cargas, foram feitas modificações nas cargas de Silicato de alumínio, nomeadamente o Polestar 200 P e o Alusil ET. Na formulação A, o Polestar 200 P diminuiu para metade e na formulação B foi substituído pelo Alusil ET. Esta alteração poderá ter sido a causa do aumento de opacidade de 87,2% para 89,4% da A para a B. O Polestar é uma carga que tem uma absorção de óleo elevada (50 mg/100mg) e como tal, absorve mais emulsão, causando uma aproximação do PVC ao PVC crítico e aumentando a tensão de película. Isto pode explicar o facto da formulação A apresentar a tensão de película maior de todas as formulações e de esta ter diminuído na formulação B quando se substituiu o Polestar 200P pelo Alusil ET (absorção de óleo= 0,3 mg/100mg). Foi ainda introduzido o **branco fixo**, ou Barita Ewo na formulação A e aumentada a sua quantidade na formulação B. Na formulação B foi adicionada Micromica W1, uma carga que ajuda a reduzir os custos da tinta e promove a resistência à

fissuração. Quanto às propriedades das F.O, verifica-se da A para B um aumento significativo na viscosidade e também da densidade da tinta.

Este comportamento explica-se, provavelmente, por se ter inserido uma variedade maior de cargas, e mais especificamente a Barita EWO que contribui para o aumento da densidade da tinta visto que é uma carga bastante densa ( $4,2 \text{ g/cm}^3$ ).

Na **formulação C** foi feita uma grande alteração na F.O de modo a verificar o impacto nas propriedades finais. Foi utilizado um titânio alternativo ao padrão e ainda uma carga especial de caulino calcinado que ajuda a aumentar a eficiência do dióxido de titânio. No entanto, os efeitos desta introdução não trouxeram qualquer vantagem, muito pelo contrário. A redução acentuada das cargas causou uma diminuição acentuada da densidade da tinta. Tanto a lacagem como a tensão de película melhoraram possivelmente devido à descida acentuada da densidade da tinta e também da viscosidade Stormer que diminuiu para 94 KU.

A **formulação D** foi feita com base em modificações na formulação B, que foram, principalmente: diminuição do espessante em 0,1%, modificação do tipo de titânio, e substituição do carbonato de cálcio Omyacarb 2 Extra por Omyacarb Extra CL. Comparando as propriedades F.O. das duas, o teor em sólidos e a densidade da tinta mantiveram-se. Como consequência da diminuição do espessante, a viscosidade diminuiu. Visto que o Omyacarb Extra CL é uma carga com um tamanho médio de partícula muito menor ( $0,9 \mu\text{m}$ ) que o Omyacarb 2 Extra ( $3 \mu\text{m}$ ), poderia aumentar a opacidade da tinta pois as partículas mais pequenas conseguem preencher os interstícios que contém ar. Com esta substituição, a razão de contraste aumenta ligeiramente, mas as propriedades que foram principalmente alteradas foram: a lacagem e a fissuração a espessuras elevadas, na medida em que ambas melhoraram.

Na **formulação E** foi reduzida a quantidade de Micromica em 1% e utilizou-se Dolomita, uma carga que confere preenchimento e dureza. Foi ainda eliminado o Alusil ET para ver a influência desta carga fina na opacidade. Estas modificações melhoraram a lacagem e a tensão de película mas pioraram o *Mud-cracking*. As propriedades F.O. mantiveram-se muito semelhantes à formulação D. Para verificar que componente influenciou estas melhorias, na **formulação F** voltou a adicionar-se o Alusil ET e diminuiu-se 1% a Dolomita. Assim se verificou que o Alusil ET contribui bastante para a opacidade da tinta visto que a RC (%) voltou a aumentar para uma espessura de filme menor.

Na **formulação G** estudou-se o efeito de colocar apenas uma carga de Carbonato de cálcio, o Omyacarb 5 Extra numa quantidade total de 15% e aumentou-se também a quantidade de *Talco Oxo* em 3% pois retirou-se a Dolomita e o Alusil ET. Como seria de esperar, com esta combinação, a densidade da tinta voltou a diminuir para  $1,440 \text{ g/cm}^3$  tal como a viscosidade da mesma.

Na **formulação H**, uma modificação da G, voltou a adicionar-se o Alusil ET e mais 0,5% de dispersante. Esta mudança causou um aumento da densidade da tinta assim como uma melhoria na lacagem.

Em todas as formulações A-H, o PVC das tintas manteve-se entre os valores 58,8 e 57,3 % quando comparado com o PVC das formulações H-Q (Tabela 5.4) que se manteve ente 52,8-53 %. A razão para o PVC ter diminuído, foi uma diminuição das cargas enquanto se manteve a quantidade de pigmento ( $\text{TiO}_2$ ) e de ligante constante.

Quanto aos resultados do ensaio - Envelhecimento artificial acelerado em QUV, resultante da exposição a um determinado número de ciclos de condensação e de raios ultravioleta em QUV os resultados foram:

Tabela 5.3- Resultados do Envelhecimento artificial acelerado em QUV para A-H

Caraterística	A	B	C	D	E	F	G	H
<b>Brilho (u.b.)</b>								
∠ 20°	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,6	1,7	1,7
∠ 60°	2,1	2,1	2,1	2,2	2,4	2,2	2,6	2,2
∠ 85°	2,1	2,0	2,0	2,4	2,5	2,2	2,1	2,0
<b>Amarelecimento/Varição cor (u.a.)</b>								
Δb	0,25	-0,27	0,45	-0,37	0,08	0,10	0,52	0,20
ΔE	0,66	1,07	0,98	0,69	0,68	0,65	0,57	0,78
<b>Defeito <sup>1</sup></b>								
Fissuração	0	0	3	1	0	0	0	0
Crateras	1	0	0	1	0	0	0	0
Gizamento	1	1	1	1	0-1	0-1	0-1	0-1
Empolamento	0	0	0	0	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	1	0-1	0	0-1	1

Os parâmetros mais importantes, o amarelecimento (Δb) e a alteração de cor (ΔE) não foram significativos; A alteração de cor manteve-se normalmente abaixo de 0,80 u.a. exceto nas formulações B e C, que apresentaram também maior amarelecimento. Quanto aos defeitos, pode verificar-se que as primeiras quatro formulações apresentam gizamento e em alguns casos crateras. A formulação C que, como já referido anteriormente, é muito diferente das restantes, apresentou inúmeras fissurações (avaliação=3) o que comprova que é uma má formulação. Nas restantes formulações, por vezes, apresentou-se um gizamento mínimo e algumas bolhas de ar mas não se registaram mais fissurações, crateras ou empolamentos.

Na Tabela 5.4 e Tabela 5.5 estão representados, respetivamente os resultados para as propriedades iniciais e para o produto aplicado das formulações I-Q.

Tabela 5.4- Resultados obtidos das propriedades iniciais das formulações I-Q

Caraterística	I	J	L	M	N	O	P	Q
<b>Resíduo sólido (%)</b>	57,9	---	59,3	57,7	58,5	58,3	57,5	57,8
<b>Viscosidade</b>								
ICI Cone&Placa a 25°C (P)	1,2	1,8	1,1	1,2	2,5	1,4	1,9	1,5
Stormer a 23°C (KU)	90,7	95,9	96,6	98,2	122,8	98,6	121,4	106,4
Brookfield a 23°C H4, 20rpm (mPa.s)	5150	5250	7000	7400	11300	7400	12600	9000
<b>pH</b>	9,39	8,96	9,36	9,50	9,42	9,44	8,88	9,51
<b>Densidade a 23°C</b>	1,434	---	1,438	1,449	1,411	1,421	1,422	1,455
<b>PVC (%)</b>	55,0	---	53,5	52,8	52,8	52,8	52,8	53,0



Tabela 5.5- Resultados obtidos do produto aplicado das formulações I-Q

Caraterística	I	J	L	M	N	O	P	Q
<b>Lacagem<sup>1</sup></b>	1	---	1	1-2	1-2	1	3	1-2
<b>Parâmetros CIELab</b>								
L	97,31	---	97,37	97,36	97,08	97,42	97,31	97,59
a	-0,95	---	-0,90	-0,92	-0,98	-0,95	-0,96	-0,91
b	2,95	---	3,06	3,04	3,1	3,09	3,09	3,17
<b>Brilho (u.b.)</b>								
∠ 20°	1,8	--	1,6	1,7	1,7	1,8	1,9	1,8
∠ 60°	2,7	---	2,7	2,7	2,5	2,8	2,8	2,5
∠ 85°	1,9	---	2,1	2,0	1,9	2,2	2,1	1,9
<b>Razão de contraste (%)</b>	89,32	89,94	90,91	91,01	89,6	90,25	90,17	88,96
Espessura filme seco (μm)	23	27	29	30	30	26	26	23
Rendimento a RC 98% (m <sup>2</sup> /l)	---	---	---	4,9	---	4,8	---	4,8
<b>Tensão de película</b>	0	---	0-1	0	0	0	0	0
<b>Mud-cracking</b>								
Espessura filme húmido (μm)	1700	---	1400	1800	1750	2000	2000	2000
Espessura filme seco (μm)	>600	---	403	>600	>600	>600	>600	>600
<b>Resistência à esfrega húmida- Ciclos</b>	> 5000	---	> 5000	> 5000	>5000	>5000	>5000	>5000
<b>Resistência à esfrega húmida - Classe</b>	---	---	---	2	---	2	---	2

MR - Método de Ensaio Resiquímica

<sup>1</sup> 0 – Ótimo; 5 – Péssimo<sup>3</sup> N-Nulo; B - Baixo ; M - Médio ; E - Elevado<sup>7</sup> I - Elevada; II - Média; III - Baixa<sup>11</sup> Classes 1 (<5μm), 2 (<20μm) e 3 (<70μm) - 200 ciclos de esfrega; Classes 4 (<70μm) e 5 - 40 ciclos de esfrega

A **formulação I** é uma reprodução da formulação F mas na qual a quantidade total de Carbonato de cálcio diminuiu para 12% e se retirou a Micromica W1, aumentando a percentagem de Talco Oxo. Em comparação com a formulação F, o teor de sólidos (%) e a densidade da tinta diminuíram abruptamente (1,48 para 1,43 g/cm<sup>3</sup>), comportamento que faz sentido visto que se reduziu o teor total de cargas de 33 para 30%. O facto de se ter retirado a Micromica W1, que tem uma absorção em óleo de 51 g/100g, diminuiu o consumo de ligante e, por consequente, a tensão de película. Visto que a tinta I apresentou boas propriedades do produto aplicado, mas a sua viscosidade era baixa, separaram-se 500g desta tinta (denominando-se tinta J) e adicionou-se 2% de um espessante sintético associativo não iónico HM-PAPE- de modo a acertar a viscosidade da tinta. Este espessante, contudo, não se revelou muito eficiente pois após 24h, a viscosidade apenas aumentou em 6%. O facto de esta formulação já ter um espessante celulósico, pode alterar a interação dos espessantes adicionados posteriormente com a dispersão.

Na **formulação L**, foi aumentado o espessante celulósico em 0,5% de modo a aumentar a viscosidade Stormer da tinta. A percentagem de Omyacarb Extra CL foi também aumentada em 2% o que teve como resultado o aumento da razão de contraste. No entanto, esta tinta também tem um teor em carbonatos mais alto que o desejado (aproximadamente 17%). Talvez pelo Talco OXO ter diminuído 1%, a resistência à fissuração diminuiu resultando numa pior espessura de filme húmido no *Mud-cracking*.

Em seguida, visto que na tinta J, o espessante não se revelou muito eficiente, de modo a aumentar a viscosidade, a **formulação M** é semelhante à mesma, aumentando-se apenas em 0,5% o espessante celulósico. As propriedades iniciais apresentam valores dentro dos intervalos desejados, tanto de teor de sólidos (57%) como de viscosidade (98 KU) e de densidade ( $1,449 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Os resultados para o produto aplicado para esta tinta foram também muito satisfatórios: a lacagem, tensão de película e o *Mud-cracking* têm bons resultados, a opacidade também é das mais elevadas de todas as formulações produzidas (91%). Com o objetivo de aumentar a densidade desta tinta, foram separados 500 gr aos quais se adicionou 2% de um espessante de poliuretano associativo (PUR), denominando-se de **formulação N**. A viscosidade Stormer aumentou de 98 para 123 KU. Verificou-se assim que, neste caso, este tipo de espessante aumentou a viscosidade mais eficientemente do que o espessante do tipo HM-PAPE.

Na **formulação O**, experimentou-se diminuir em 1% o talco OXO pois este contribui para um filme com menos brilho. Esta diminuição, teve como consequência um aumento do brilho do filme aplicado como se pode verificar na Tabela 5.5.

Tal como feito na formulação N, foram separados 500 gr aos quais se adicionou apenas 1% do mesmo espessante anterior (formulação P). A subida de viscosidade Stormer e Brookfield foi igualmente elevada neste caso de 99 para 121 KU. Devido à elevada viscosidade e consequentemente a um pior nivelamento da tinta, o resultado para a lacagem deteriorou-se.

Na última **formulação Q** substituiu-se completamente o Omyacarb Extra CL pelo Omyacarb 2 Extra porque cargas com um maior tamanho de partícula e menos finas são mais adequadas para tintas interior-exterior e compararam-se os resultados provenientes desta mudança. Como se pode verificar na Tabela 5.5, a opacidade é ligeiramente inferior (88,9%) mas tanto a viscosidade como a densidade encontram-se mais próximas dos objetivos pretendidos. A formulação Q obteve resultados ótimos, tal como a O, para resistência à fissuração e REH, que são indicativos úteis para afirmar se uma tinta interior-exterior foi bem formulada.

Os resultados para a Estabilidade de revestimentos à ação de um envelhecimento artificial acelerado em QUV das formulações I-Q encontram-se na Tabela 5.6.

Tabela 5.6-Resultados do Envelhecimento artificial acelerado para I-Q

Caraterística	I	L	M	N	O	P	Q
<b>Brilho (u.b.)</b>							
∠ 20°	1,7	1,7	1,7	1,7	1,8	1,7	1,7
∠ 60°	2,2	2,3	2,2	2,1	2,5	2,3	2,2
∠ 85°	2,0	2,1	1,7	1,8	2,4	2,1	1,0
<b>Amarelecimento/Variação cor (u.a.)</b>							
Δb	0,14	0,59	0,31	-0,03	0,43	0,37	0,60
ΔE	0,67	0,92	0,76	0,72	0,92	0,77	0,61
<b>Defeito<sup>1</sup></b>							
Fissuração	0	0	0	0-1	0	0	0
Crateras	0	0	0	0	0	0	0
Gizamento	0-1	0	0	0-1	1	0-1	0-1
Empolamento	0	0	0	0	0	0	0
Bolhas de ar	1	0-1	0-1	1	0-1	0	0

<sup>1</sup> 0 – Ótimo; 5 – Péssimo

Para as formulações I a Q, pode-se verificar que a que registou menor amarelecimento foi a N, e a que apresentou menor variação de cor foi a formulação Q. Quanto aos defeitos, as que apresentam melhores resultados são a L e a M, pois exibem apenas algumas bolhas de ar e nenhum gizamento, ao contrário das restantes.

As formulações com melhores resultados, tanto a nível de propriedades iniciais como no produto aplicado foram: **M, O e Q** e para estas três foram feitos mais métodos de ensaios: de Aplicabilidade (MR516), Aspeto da aplicação (MR503), a Resistência à esfrega húmida - perda de espessura (MR 518), o Rendimento a 98% (MR 555) e a Estabilidade acelerada à armazenagem (MR 513).

No ensaio de aplicabilidade, todas as tintas são consideradas de boa aplicação. Quanto ao aspeto da mesma, a avaliação considera os seguintes critérios: fissuras, micoespumas, escorrimento, bolhas de ar e uma deficiente cobertura. As três tintas foram avaliadas com o valor de 0 (ótimo) em todos os critérios.

O método de ensaio da **Resistência à esfrega húmida- perda de espessura**, aplicável apenas a tintas de interiores, permite determinar se a tinta cumpre os requisitos mínimos para atribuição do rótulo ecológico da EU, segundo o decreto 2014/312/EU de 28 de Maio de 2014, que afirma: “As tintas para paredes interiores e tetos (acabamentos) devem corresponder à classe 1 ou à classe 2 de resistência à esfrega húmida (REH), em conformidade com as normas EN 13300 e EN ISO 11998.” [20] As formulações M,O e Q pertencem à classe 2 de resistência à esfrega húmida (REH) logo quando destinadas a interior, cumprem este requisito.

O método de ensaio do Rendimento a 98% serve também para verificar se as tintas cumprem ou não o requisito do Rendimento (norma ISO 6504/3), igualmente presente no decreto do rótulo ecológico da EU, que declara: “As tintas destinadas à pintura tanto de interiores como de exteriores devem ter um rendimento (para um poder de cobertura de 98 %) de pelo menos 8 m<sup>2</sup> por litro.” As três melhores formulações obtiveram resultados de aproximadamente 4,8-5 m<sup>2</sup>/l, um valor muito abaixo de 8 m<sup>2</sup>/l,

pelo que estas tintas não cumprem este requisito. Para atingir este requisito seria necessária a introdução de um pigmento opacitante.

Quanto ao ensaio de estabilidade acelerada à armazenagem, método descrito em 7.1.18, os resultados para as formulações foram os seguintes:

Tabela 5.7-Resultados do ensaio de Estabilidade acelerada à armazenagem

Caraterísticas	M	O	Q
<b>Viscosidade</b>			
ICI Cone&Placa a 25°C (P)	1,2	1,2	1,3
Stormer a 23°C (KU)	99,1	100,7	104,1
Brookfield a 23°C H#, 20rpm (mPa.s)	6000	6500	8500
pH	7,9	8,14	8,08
Sinerese (mm)	3,0	2-3	2,0

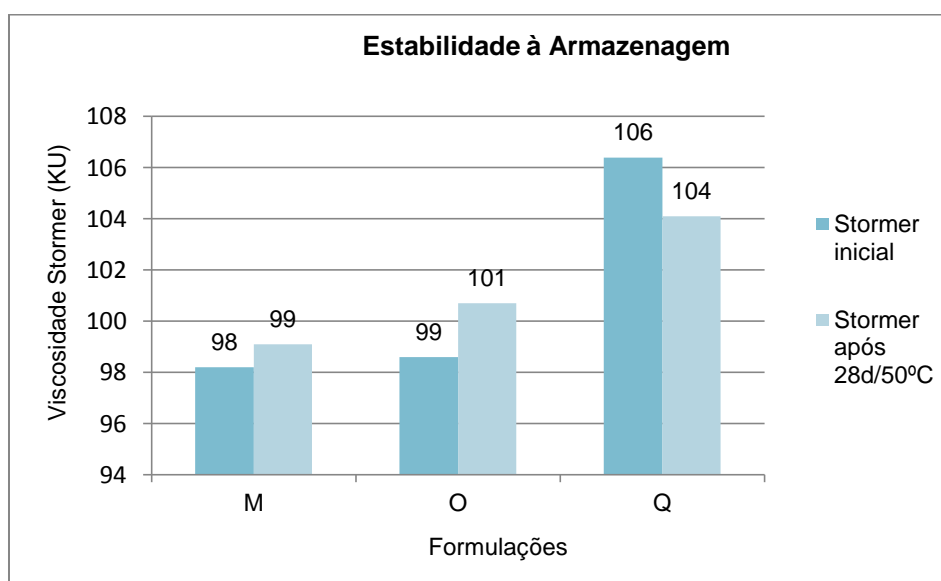


Figura 5.1- Resultados do ensaio de Estabilidade à armazenagem das formulações M,O,Q

As três tintas são consideradas estáveis pois o aumento de viscosidade não ultrapassa os 20% requeridos pelo método de ensaio, verificando-se no máximo um aumento de 2% da viscosidade Stormer inicial, como se pode verificar pela Figura 5.1.

De modo a ter uma melhor perspetiva, foram selecionadas as três formulações com os resultados mais favoráveis (M, O e Q) e comparadas com os resultados de duas tintas interior-exterior do mercado português avaliadas na Resiquímica, como se pode observar na Tabela 5.8.

Tabela 5.8- Comparação das melhores tintas (M,O,Q) com duas tintas de mercado portuguesas

Caraterística	Tintas de mercado		Formulações produzidas		
Propriedades Iniciais	A	B	M	O	Q
Resíduo sólido (%)	54,6	55,5	57,7	58,3	57,8
Teor em ligante (%)	15,5	10,8	12,7	12,7	12,7
Teor em carbonatos (%)	8,0	9,8	15,0	16,0	17,0
<b>Viscosidade</b>					
ICI Cone&Placa a 25°C (P)	2,0	1,6	1,2	1,4	1,5
Stormer a 23°C (KU)	116	104	98	99	106
Brookfield a 23°C H5, 20rpm (mPa.s)	7200	4850	7400	7400	9000
pH	8,1	7,9	9,5	9,4	9,5
Densidade a 23°C	1,377	1,448	1,449	1,421	1,455
<b>Produto Aplicado</b>					
Aplicabilidade (B–boa; R–razoável; M–má)	B	B	B	B	B
<b>Aspecto da aplicação <sup>1</sup></b>					
Fissuração	0	0	0	0	0
Escorrimento	---	---	0	0	0
Microespumas	0	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	0	0
Cobertura	0-1	0	0	1	0
Lacagem <sup>1</sup>	2	0-1	1-2	1	1-2
<b>Parâmetros CIELab</b>					
L	97,97	96,41	97,36	97,42	97,59
a	-0,76	-0,65	-0,92	-0,95	-0,91
b	3,85	3,51	3,04	3,09	3,17
<b>Brilho (u.b.)</b>					
∠ 20°	1,8	1,6	1,7	1,8	1,8
∠ 60°	2,6	2,4	2,7	2,8	2,5
∠ 85°	3,6	2,2	2,0	2,2	1,9
Razão de contraste (%)	95,2	95,6	91,01	90,25	88,96
Espessura filme seco (μm)	35	36	30	26	23
Tensão de película <sup>1</sup>	2	0-1	0	0	0
<b>Mud-cracking</b>					
Espessura filme húmido (μm)	1600	>2000	1800	2000	2000
Espessura filme seco (μm)	>600	>600	>600	>600	>600
<b>Resistência à esfrega húmida -Ciclos</b>					
28[A] /7[B] d secagem	5000 [A]	3950 [A]	>5000 [B]	>5000 [B]	>5000[B]
Desgaste <sup>3</sup>	N-B	---	N-B	N-B	N-B
<b>Resistência à esfrega húmida - Perda de espessura</b>					
7 d secagem (μm)	4	6	6	6	5
Classe <sup>11</sup>	1	2	2	2	2

MR - Método de Ensaio Resiquímica

<sup>1</sup> 0 – Ótimo; 5 – Péssimo<sup>3</sup> N-Nulo; B - Baixo; M - Médio; E - Elevado<sup>7</sup> I - Elevada; II - Média; III - Baixa<sup>11</sup> Classes 1 (<5mm), 2 (<20mm) e 3 (<70mm) - 200 ciclos de esfrega; Classes 4 (<70mm) e 5 - 40 ciclos de esfrega

As tintas de mercado são de marcas distintas e ambas com base em dispersões vinílicas. As mesmas só foram analisadas algum tempo depois de serem produzidas (tempo de armazém e de loja), ao contrário das formulações produzidas neste trabalho cujas propriedades iniciais foram observadas 24h após a sua produção. Este fator influencia a viscosidade da tinta que tem tendência a aumentar com o tempo.

Neste caso, além de se compararem os teores em sólidos que são ligeiramente superiores aos das tintas de mercado representadas, analisam-se ainda o teor em orgânicos e o teor em carbonatos. É de salientar que o teor em orgânicos e carbonatos das tintas de mercado são determinados pelo método MR532 da Resiquímica pois não são conhecidos à partida. Por sua vez estes valores nas formulações produzidas são baseados na fórmula, contabilizando-se as cargas de carbonatos de cálcio (Omyacarb) e a Dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). No método dos carbonatos, as temperaturas elevadas a que as tintas estão sujeitas ( $950^\circ\text{C}$ ) podem dar origem a uma descomposição de outras substâncias o que implica um aumento no teor de carbonatos. Apesar da média de mercado em teor de carbonatos, neste tipo de tinta, ser de 14,7%, ambas as tintas de mercado representadas na Tabela 5.8, apresentam valores inferiores à média e ao teor de carbonatos das formulações produzidas. Quanto ao teor em orgânicos, as formulações M,O e Q contêm aproximadamente 13% de ligante, um valor que se situa entre os das duas tintas de mercado.

Como se pode verificar na Tabela 5.8, as tintas de mercado 1 e 2 têm viscosidades e densidades bastante diferentes. A tinta 2 tem uma viscosidade Stormer inferior à tinta 1 mas uma densidade superior. As formulações produzidas aproximam-se mais da tinta 2, tanto nas propriedades iniciais (Densidade, viscosidade e teor de sólidos) como nas propriedades de produto aplicado. Por ser uma tinta menos viscosa, os resultados para a lacagem são bons, tal como nas formulações produzidas. A diferença mais evidente entre as tintas de mercado e as formulações produzidas está na razão de contraste, que é superior para as primeiras. No entanto, a razão de contraste superior acontece para uma espessura de filme muito mais elevada, o que faz sentido e pode dever-se ao uso de um aplicador de filme diferente. Quanto aos parâmetros de CIELab e brilho, os valores encontram-se bastante próximos das tintas de mercado.

No teste de resistência à fissuração, verificou-se que as tintas produzidas apresentam fissuras a uma espessura de filme superior à tinta 1 e igual à tinta 2. As tintas produzidas neste trabalho, apresentaram melhor resistência à esfrega húmida que a tinta 2 pois suportam mais de 5000 ciclos. Pertencem, no entanto à mesma classe, no teste da perda de espessura, enquanto a tinta 1 apresenta melhores resultados neste campo (classe 1), se bem que a diferença de espessura é mínima pelo que poderíamos considerar todas as tintas da mesma classe.

Pode afirmar-se que foram conseguidas três formulações finais que, além de apresentarem as propriedades dentro dos intervalos definidos das tintas do mercado português, exibem propriedades muito boas de produto aplicado. As três formulações conseguidas, com as quantidades em % estão descritas de seguida no Anexo Confidencial. Após esta comparação foi selecionada a formulação Q por apresentar uma melhor combinação de fatores importantes, como uma densidade mais próxima das tintas de mercado, uma ótima resistência à fissuração e a REH.

## 5.2 Tinta Interior Mate

Considerando que as propriedades iniciais da tinta produzida na Resiquímica se encontram mais próximas das propriedades médias das tintas do mercado português, não se revelou necessário introduzir tantas modificações como no caso da tinta interior-exterior.

Foram produzidas 8 tintas, que diferem entre si principalmente na quantidade de cada carga utilizada, sendo que a percentagem total de carbonato de cálcio usado diminuiu em 6% em comparação com a formulação orientativa base da RQ. Todas as formulações contêm a mesma quantidade de ligante (13%) e como se pode verificar, na Tabela 5.9, o PVC para estas formulações é superior ao da TIE visto que a quantidade de ligante é inferior.

Tabela 5.9- Resultados obtidos das propriedades iniciais das formulações A-H

Caraterística	A	B	C	D	E	F	G	H
<b>Resíduo sólido (%)</b>	55,5	52,2	59,8	56,4	56,4	55,5	57,1	57,4
<b>Viscosidade</b>								
ICI Cone&Placa a 25°C (P)	3,7	1,0	1,4	1,2	1,6	1,5	1,8	1,2
Stormer a 23°C (KU)	105,6	94,7	104,4	97,6	101,9	100,6	102,5	100,8
Brookfield a 23°C H4, 20rpm (mPa.s)	9400	5650	8400	6800	7800	7400	8000	7200
<b>pH</b>	8,4	9,8	9,8	9,8	9,8	9,9	10,2	10,1
<b>Densidade a 23°C</b>	1,473	1,418	1,511	1,467	1,456	1,459	1,479	1,487
<b>PVC (%)</b>	69,7	69,6	69,9	68,4	68,4	67,9	67,4	67,9

Na primeira **formulação A**, começou por se experimentar a carga de carbonato de cálcio Omyacarb Extra CL substituindo a Omyacarb 5 Extra pois segundo um estudo feito na RQ [27] esta carga revela-se muito eficiente no aumento da opacidade deste tipo de tinta. Adicionaram-se ainda duas cargas extra: o Talco OXO e uma Barita, a primeira para promover bons resultados na resistência à fissuração e a segunda para aumentar a densidade da tinta. Verificou-se que ao nível das propriedades F.O. a substituição das cargas não provocou alterações muito significativas ao nível da viscosidade e do teor de resíduo sólido (Tabela 4.9) mas a densidade aumentou ligeiramente (1,472 g/cm<sup>3</sup>). Em termos de brilhos o valor para uma geometria de 85° tem um valor mais elevado (10,2) em comparação com as tintas seguintes. Em relação ao teste de *Mud-cracking*, com a substituição de Omyacarb 5 Extra por Omyacarb Extra CL, uma vez que as partículas desta última carga são mais absorventes (Absorção óleo= 20), deduz-se que esta seja a razão para o filme fissurar para valores baixos. Quanto ao teste de resistência à esfrega húmida, podemos ver que aguenta apenas 320 ciclos, ficando classificada como classe 4. Estes resultados são deveras insatisfatórios mesmo para uma tinta de interior.

Tabela 5.10- Resultados obtidos das propriedades do produto aplicado das formulações A-H

Caraterística	A	B	C	D	E	F	G	H
<b>Lacagem<sup>1</sup></b>	2-3	1-2	1-2	2-3	1-2	0-1	0-1	0-1
<b>Parâmetros CIELab</b>								
L	96,24	97,60	97,31	97,26	97,46	97,52	97,53	97,67
a	-0,97	-0,71	-0,75	-0,68	-0,70	-0,71	-0,69	-0,70
b	1,05	3,70	3,46	3,39	3,70	3,72	3,68	3,71
<b>Brilho (u.b.)</b>								
∠ 20°	1,8	1,7	1,8	1,9	1,9	1,8	1,7	1,8
∠ 60°	2,6	2,4	2,4	2,5	2,4	2,4	2,5	2,5
∠ 85°	10,2	3,4	2,8	3,6	3,4	3,6	3,5	3,6
<b>Razão de contraste (%)</b>	94,56	88,17	91,66	90,35	91,67	91,90	92,06	92,12
Espessura filme seco (μm)	35	28	28	24	31	28	28	28
<b>Rendimento a RC 98% (m<sup>2</sup>/l)</b>	8,5	5,6	5,3	---	---	---	5,4	6,3
<b>Tensão de película</b>	0	0-1	0	0	0	0	0	0
<b>Mud-cracking</b>								
Espessura filme húmido (μm)	800	1000	750	1150	1200	1300	1050	1100
Espessura filme seco (μm)	306	368	248	343	398	>600	369	392
<b>REH -Ciclos</b>	320	2400	1875	2700	2450	2200	2400	1803
<b>REH- Classe</b>	4	3	3	---	---	3	3	3

<sup>1</sup> 0 – Ótimo; 5 – Péssimo

<sup>3</sup> N-Nulo; B - Baixo ; M - Médio ; E - Elevado

<sup>7</sup> I - Elevada; II - Média; III - Baixa

<sup>11</sup> Classes 1 (<5μm), 2 (<20μm) e 3 (<70μm) - 200 ciclos de esfrega; Classes 4 (<70μm) e 5 - 40 ciclos de esfrega

Na segunda **formulação B**, optou-se por diminuir em 5% a quantidade de Omyacarb Extra CL e acrescentar Dolomita de modo a observar essa influência na resistência da tinta à fissuração e à esfrega húmida. Como referido anteriormente, a carga Dolomita confere dureza e preenchimento, o que resulta num aumento da espessura de filme húmido para o qual a tinta começa a fissurar e principalmente num aumento acentuado do nº de ciclos (2400 ciclos) que o filme aguenta. No teste de resistência à esfrega húmida-perda de espessura, a tinta passou da classe 4 para 3. Observa-se, ainda, com esta modificação, uma diminuição da razão de contraste de 95% para 88% devido à diminuição desta carga opacitante. Quanto às propriedades F.O., a densidade e a viscosidade diminuíram apesar da quantidade total de cargas se ter mantido.

Na **formulação C**, fizeram-se inúmeras modificações: a mais significativa foi a introdução de Omyacarb 5 Extra (7%), o aumento de Omyacarb Extra CL para um valor intermédio entre o das formulações A e B, e a diminuição de Omyacarb 2 Extra. Sendo assim, o total de cargas de Carbonato de cálcio aumentou de 26 para 32%. Foram aumentadas ainda as quantidades de Talco



Oxo (2%) e de Branco fixo (2%) e o PoleStar 200P foi eliminado. Em relação às propriedades F.O., tanto o teor em sólidos, como a densidade e a viscosidade aumentaram bastante, o que era expectável devido à maior variedade e quantidade de cargas. Pôs-se a hipótese da tensão de película ter melhorado devido à eliminação do Polestar 200P, uma carga muito absorvente (absorção em óleo=50). A razão de contraste melhorou, devendo-se isto provavelmente ao aumento de Extra CL e de Branco fixo. A resistência à fissuração apresenta os valores mais baixos registados (750  $\mu\text{m}$  de espessura de filme húmido) e no ensaio de resistência à esfrega húmida o filme resiste a 1875 ciclos. Não é possível determinar as causas diretas deste deterioramento pois foram realizadas várias mudanças em simultâneo.

Numa tentativa de obter uma **formulação D** com boa opacidade, tal como a formulação A, partiu-se desta e com as conclusões anteriores, fez-se o seguinte: retirar apenas o Polestar, adicionar 5% de Dolomita e aumentar o Talco OXO para 5%. Observando as propriedades F.O., tanto o resíduo sólido como a densidade se aproximam dos objetivos definidos. Se comparada com a formulação A, pode-se verificar (Tabela 5.10) que as modificações feitas permitiram um grande aumento da resistência à fissuração e principalmente um aumento do nº de ciclos (2700) a que o filme resiste na REH, sendo a tinta D a mais resistente de todas. No entanto, a RC mantém-se inferior à da formulação A (91,67%), o que se pensou dever a eliminação total do Polestar. Tanto os resultados para a lacagem como para a tensão de película se mantiveram iguais aos da formulação A.

A partir desta fase, decidiu-se fazer apenas o ensaio do rendimento a 98% para filmes com uma razão de contraste superior a 91-92% pois para razões de contraste menores, o rendimento ( $\text{m}^2/\text{l}$ ) será sempre baixo. Como a razão de contraste foi de 90,35%, apesar da espessura do filme ser menor (24  $\mu\text{m}$ ) que na tinta A, não foi realizado este teste.

Face aos resultados da formulação anterior, na **formulação E**, experimentou-se adicionar 1% de Polestar 200P e retirar a mesma proporção de Omyacarb Extra CL. Com esta mudança, pode verificar-se um ligeiro aumento da RC. Nas propriedades iniciais, tanto o teor em sólidos como o PVC se mantiveram constantes, mas a densidade diminuiu ligeiramente e a viscosidade aumentou. As propriedades do produto aplicado mantiveram-se muito parecidas, exceto a lacagem que melhorou e a REH que diminuiu o nº de ciclos para 2450.

Com o intuito de melhorar a opacidade da tinta, na **formulação F**, voltou a aumentar-se a concentração em Polestar 200P para 2% e diminuiu-se a dolomita de 5% para 3%. Os resultados desta formulação foram considerados bons, sendo que a opacidade melhorou para 92% com uma menor espessura de filme. Também a resistência à fissuração aumentou, apesar da REH ter diminuído ligeiramente talvez devido à diminuição da Dolomita que fornece dureza ao filme.

Para se perceber o efeito do tamanho de partícula do carbonato de cálcio na opacidade da tinta, na **tinta G** diminuiu-se 1% o Omyacarb Extra CL (TMP=0,9  $\mu\text{m}$ ) e adicionou-se 3% de Omyacarb 5 Extra (TMP=6  $\mu\text{m}$ ). Esta mudança teve efeito na densidade da tinta, que aumentou o que seria de esperar pois a percentagem e cargas na formulação aumentou. Quanto à razão de contraste, não apresentou uma alteração significativa, tendo aumentado apenas 0,2%. No entanto, tal como

verificado na formulação C, quando é aumentada a percentagem de uma carga de maior tamanho de partícula (Omyacarb 5 Extra), tendem a aparecer fissuras a espessuras de filmes húmidos menores.

Com a **formulação H** pretendeu-se confirmar, se um aumento da Dolomita de 1%, traria alguma diferença na resistência do filme à lavagem e à fissuração. As propriedades mantêm-se muito idênticas às da formulação anterior, incluindo o resultado para o *Mud-cracking*. O resultado da REH diminui de 2400 para 1800 ciclos, apesar de pertencerem à mesma classe (3) no ensaio de perda de espessura.

Tal como para a TIE, foram seleccionadas as três formulações com melhores resultados a nível de propriedades iniciais e de produto aplicado, que são a **F**, a **G** e a **H**. Apenas para estas três formulações finais foram testadas as seguintes propriedades: a aplicabilidade, o aspeto da aplicação e a estabilidade acelerada à armazenagem.

No ensaio de aplicabilidade, todas as tintas são consideradas de boa aplicação. Quanto ao aspeto da mesma, as três tintas foram avaliadas com o valor de 0 (ótimo) em todos os critérios referidos anteriormente. Estes resultados encontram-se no Anexo B.

Os resultados para a estabilidade acelerada à armazenagem encontram-se na Tabela 5.11.

Tabela 5.11-Resultados do ensaio de Estabilidade acelerada à armazenagem

Caraterísticas	F	G	H
<b>Viscosidade</b>			
ICI Cone&Placa a 25°C (P)	1,7	1,4	1,3
Stormer a 23°C (KU)	102,3	101,7	98,4
Brookfield a 23°C H5, 20rpm (mPa.s)	6050	6450	5750
pH	8,4	8,0	8,3
Sinerese (mm)	2,0	0	1,0

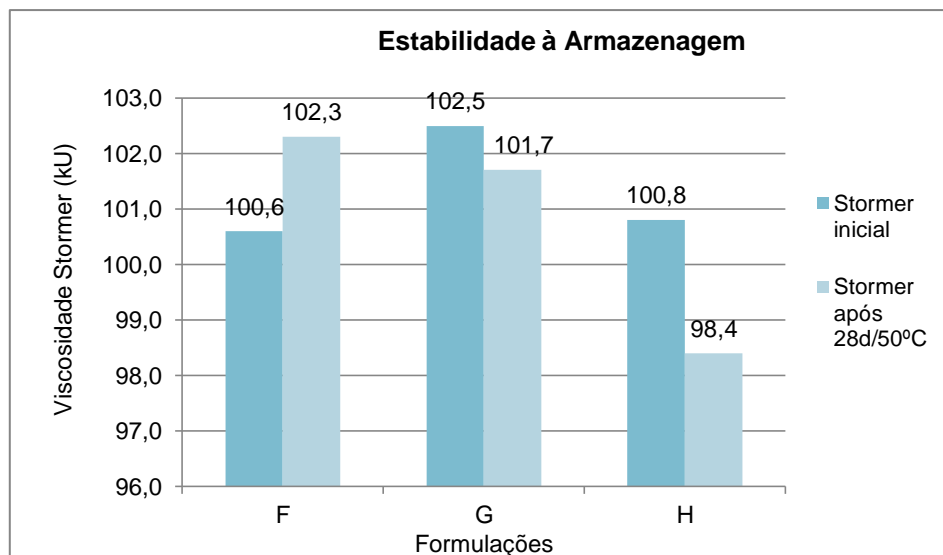


Figura 5.2- Resultados do ensaio de Estabilidade à armazenagem (28d) das formulações F,G,H

As três tintas são consideradas estáveis pois o aumento de viscosidade não ultrapassa os 20% requeridos pelo método de ensaio, sendo que no caso da formulação G e H, esta diminui aproximadamente 1-2%. Apesar da sinérese ser baixa na F e H, a única formulação que não apresenta sinérese de todo é a formulação G.

Quanto ao ensaio do Rendimento a 98%, com o objetivo de verificar se as tintas cumprem o requisito do rendimento na avaliação do rótulo ecológico, verificou-se que as três melhores formulações obtiveram resultados de aproximadamente 5-6 m<sup>2</sup>/l, que se encontra abaixo dos 8 m<sup>2</sup>/l, requeridos pelo requisito. Estas formulações estão ainda longe do rendimento necessário para cumprirem este requisito.

Tal como para a tinta interior-exterior, foram comparados os resultados das melhores formulações com os de duas tintas interior mate do mercado português avaliadas na Resiquímica anteriormente a este trabalho.

Tabela 5.12- Comparação das melhores tintas (F,G,H) com três tintas de mercado portuguesas

Caraterísticas	Tintas de mercado			Formulações produzidas		
Propriedades iniciais	A	B	C	F	G	H
Resíduo sólido (%)	58,9	51,9	57,6	55,5	57,1	57,4
Teor em ligante (%)	13,0	9,6	6,90	7,1	7,1	7,1
Teor em carbonatos (%)	24,5	12,6	30,0	28,0	27,0	28,0
<b>Viscosidade</b>						
ICI Cone&Placa a 25°C (P)	1,8	1,4	1,5	1,5	1,8	1,2
Stormer a 23°C (KU)	105	107	117	101	103	101
Brookfield a 23°C H5, 20rpm (mPa.s)	5900	9300	8600	7400	8000	7200
pH	7,7	8,8	8,6	9,9	10,2	10,1
Densidade a 23°C	1,481	1,350	1,506	1,459	1,479	1,487
<b>Produto Aplicado</b>						
Aplicabilidade (B–boa; R–razoável; M–má)	B	B	B	B	B	B
<b>Aspecto da aplicação <sup>1</sup></b>						
Fissuração	0	0	0	0	0	0
Escorrimento	---	---	---	0	0	0
Microespumas	0	0-1	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	0	0	0
Cobertura	0	0	0	0	0	0
Lacagem <sup>1</sup>	1	0	1	0-1	0-1	0-1
<b>Parâmetros CIELab</b>						
L	97,13	97,94	98,33	97,52	97,53	97,67
a	-0,67	-0,68	-0,55	-0,71	-0,69	-0,70
b	4,18	3,60	3,80	3,72	3,68	3,71
<b>Brilho (u.b.)</b>						
∠ 20°	2,50	2,50	1,7	1,8	1,7	1,8
∠ 60°	2,20	3,00	2,6	2,4	2,5	2,5
∠ 85°	---	---	6,6	3,6	3,5	3,6
Razão de contraste (%)	95,7	95,4	96,11	91,90	92,06	92,12
Espessura filme seco (μm)	35	36	38	28	28	28
Tensão de película <sup>1</sup>	1	1	0-1	0	0	0
<b>Mud-cracking</b>						
Espessura filme húmido (μm)	1550	1100	1100	1300	1050	1100
Espessura filme seco (μm)	>500	353	387	>600	369	392
<b>Resistência à esfrega húmida - Ciclos</b>						
28[A]/7[B] d secagem	2370 [B]	5000 [B]	367 [A]	2200 [B]	2400 [B]	1803 [B]
Desgaste <sup>3</sup>	---	M-E	--	---	---	---
<b>Resistência à esfrega húmida - Perda espessura</b>						
7 d secagem (μm)	20	11	22 [A]	24	25	28
Classe <sup>11</sup>	3	2	4	3	3	3

<sup>1</sup> 0 – Ótimo; 5 – Péssimo<sup>3</sup> N-Nulo; B - Baixo ; M - Médio ; E – Elevado<sup>11</sup> Classes 1 (<5mm), 2 (<20mm) e 3 (<70mm) - 200 ciclos de esfrega; Classes 4 (<70mm) e 5 - 40 ciclos de esfrega

As tintas A e B são tintas estireno-acrílicas que podem ser aplicadas a paredes exteriores e por essa razão podem apresentar maiores discrepâncias quando comparadas com as tintas vinílicas produzidas, como por exemplo na REH. A tinta C é uma tinta com base numa dispersão vinílica e produzida para aplicação em interiores apenas. Em termos de RS (%) e densidade, as tintas produzidas assemelham-se mais às tintas A e C. A tinta B tem uma densidade consideravelmente inferior às outras, provavelmente por utilizar cargas menos densas, e também um teor de sólidos baixo. Tal como para a TIE, estão aqui descritos os teores em orgânicos e carbonatos das tintas de mercado e das formulações produzidas. A tinta de mercado A, apesar de ser uma tinta mate, tem um teor de ligante mais próximo de uma TIE. Por sua vez, as tintas B e C têm um teor em ligante mais próximo da média do mercado (7,8%) e das formulações criadas (7,1%). O teor em carbonatos das formulações produzidas (27-28%) é claramente superior ao da tinta B (12.6%), mas encontra-se próximo dos valores das tintas A e C.

Quanto às propriedades do produto acabado, as tintas produzidas apresentam boa aplicabilidade e nenhuns defeitos, tal como as tintas de mercado. Em termos de RC(%), são equivalentes pois apesar das tintas produzidas apresentarem RC inferiores, a espessura do filme é muito menor (8-10 µm de diferença). Quanto aos resultados do *Mud-cracking*, encontram-se muito perto dos apresentados pelas tintas B e C, mas inferior ao da tinta A. Relativamente à REH, a tinta de mercado C, é claramente mais fraca em relação às outras duas, resistindo apenas a 367 ciclos e inserindo-se na classe 4, provavelmente por ser uma dispersão vinílica. As tintas produzidas F e G resistem aproximadamente ao mesmo nº de ciclos que a A, encontrando-se na mesma classe que esta. A tinta de mercado B, com um teor em ligante superior ao das tintas produzidas mas menor que o da tinta A, é a que demonstra maior resistência à esfrega, com um nº de ciclos superior a 5000 e de classe 2.

Qualquer destas formulações produzidas F,G ou H apresentam bons resultados e é difícil eleger a melhor. Exibem resultados praticamente idênticos para a RC, um dos parâmetros mais importantes, no entanto para a REH, as tintas F e G conseguem resistir a mais ciclos, sendo a G a mais resistente. Por estas razões, dada a necessidade de selecionar apenas uma, a formulação eleita é a G. As formulações das tintas F,G e H encontram-se descritas no Anexo Confidencial.



## 6 Conclusões

Neste estudo, obtiveram-se conclusões importantes sobre os parâmetros mais relevantes das tintas atualmente presentes no mercado português e espanhol, nomeadamente: a média dos resíduos sólidos difere muito pouco da média de uma tinta mate para uma tinta interior-exterior, mas é ligeiramente superior para uma tinta exterior. Quanto ao teor em orgânicos, vai aumentando da tinta mate para a tinta exterior. Por sua vez, a média do teor em carbonatos, vai diminuindo da tinta mate para a tinta exterior.

No mercado português, uma tinta interior-exterior (TIE) contém aproximadamente 57% de sólidos, uma quantidade de ligante de 14,4 % e 15% de carbonatos de cálcio. Por sua vez, uma tinta interior mate contém aproximadamente 56% de sólidos, um teor em ligante de 7,8% e 29% de carbonatos.

Foi possível produzir duas formulações finais de acordo com o mercado, utilizando como base as formulação orientativas da Resiquímica da tinta interior-exterior e da tinta mate.

### **Tinta interior-exterior**

Até se obter a formulação final Q, a tinta do tipo interior-exterior apresentou maiores obstáculos e foram necessárias 16 tentativas para se chegar a resultados suficientemente satisfatórios. No final, conseguiu-se uma formulação dentro dos parâmetros do mercado atual das tintas (exibidos na Tabela 4.7) e com resultados que por vezes ultrapassam algumas tintas de mercado. Esta situação é verificada em parâmetros como: resistência à fissuração (2000  $\mu\text{m}$  de espessura de filme húmido), na resistência à esfrega húmida (>5000 ciclos- DIN, classe 2- ISO) e lacagem como indicado na Tabela 5.8.

Foi ainda possível, neste tipo de tinta, chegar a algumas conclusões quanto à ação das cargas e a sua interação com os restantes componentes:

- Eliminando o Polestar 200P, sendo esta uma carga com elevada absorção em óleo (50 g/100g), a tensão de película diminui.
- A introdução do Alusil ET leva a um aumento da opacidade de um filme de tinta, como se pode comprovar na modificação feita da formulação E para a F, que registou o maior aumento na RC com a introdução deste componente
- As partículas mais pequenas de carbonato de cálcio aumentam a opacidade, visto que a maior parte das formulações que contêm Omyacarb Extra CL (formulações D,F,L,M) são também as que apresentam maiores razões de contraste (90,2, 91,1, 90,9 e 91,0 respetivamente). Sabe-se que cargas de menor TMP dispersam uniformemente a luz e aumentam o espaçamento das partículas de  $\text{TiO}_2$ , aumentando assim o número de partículas que funcionam como centros dispersores de luz e consequentemente, a opacidade do filme em que se encontram.

### **Tinta interior mate**

Produziram-se três formulações finais dentro dos parâmetros iniciais definidos no ponto 4.2.2 e que demonstraram bons resultados nos ensaios do produto aplicado, sendo por vezes superiores aos avaliados nas tintas interior mate de mercado. Foi selecionada a formulação G por ter resultados mais favoráveis em características como a razão de contraste (92,06%) e a resistência à esfrega húmida (2400 ciclos).

Retiraram-se ainda algumas conclusões da observação dos resultados deste trabalho experimental, que podem ser alvo de um estudo mais elaborado, como por exemplo:

- A introdução da carga Dolomita teve como consequência um aumento da resistência da tinta à fissuração e aumentou consideravelmente a resistência à esfrega húmida.
- Aumentar a percentagem de cargas de carbonato de cálcio de maior tamanho de partícula na F.O. piora a resistência à fissuração, facto comprovado pelas F.O. às quais se adicionou Omyacarb 5 Extra que são as que têm pior espessura de filme húmido.

## **6.1 Trabalhos Futuros**

De modo a tornar este estudo mais conclusivo, será necessária uma análise exaustiva das tintas escolhidas como, por exemplo, a fórmula Q para a TIE, e avaliar a resistência à intempérie (Envelhecimento natural no exterior- ensaio a decorrer) e à alcalinidade. Poderia ainda realizar-se uma análise de carácter económico às três formulações finais (para cada tipo de tinta), calculando o seu custo de produção. Esses dados, analisados em conjunto com a avaliação das propriedades de produto final, permitiria uma escolha mais criteriosa.

Como trabalho futuro seria interessante fazer um estudo mais extensivo sobre a combinação de cargas, nomeadamente, estudar o modo como as diferentes cargas de carbonato de cálcio em diferentes quantidades interagem entre si e atuam nas características da tinta já referidas (resistência à fissuração, resistência à esfrega, razão de contraste, etc.). Neste estudo produzir-se-iam tintas com a mesma formulação e modificações apenas na quantidade de  $\text{CaCO}_3$  em pequenos incrementos, de modo a determinar a % ideal de cada carga para a obtenção das melhores propriedades.



## 7 Bibliografia

- [1] Resiquímica, "Resiquímica," [Online]. Available: <http://www.resiquimica.pt>. [Acedido em Dezembro 2014].
- [2] Resiquímica, *Manual de acolhimento a novos trabalhadores*, 2011.
- [3] Resiquímica, "Reciclagem nos produtos da gama Resiquímica-Parte 1: Introdução," 2007.
- [4] S. Carvalho, A. Pelado e J. Carvalho, Curso de química aplicado à fábrica de dispersões, Resiquímica, 1993.
- [5] Wiley-VCH, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, 2011.
- [6] D. Urban e K. Takamura, Polymer Dispersions and Their Industrial Applications, Wiley-VCH, 2002.
- [7] J. L. Nogueira, Noções de tintas e Vernizes- volume I, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto: Associação Rede Competência em Polímeros, 2008.
- [8] A. C. Aznar e J. I. Amalvy, "Manufacture and testing of water-borne paints by using vinyl latex containing VeoVa10 monomer," *Latin American Applied Research*, vol. 36, 2006.
- [9] Resiquímica, "Tintas plásticas para a Construção Civil," 2001.
- [10] E. Joseph Y Koleske, Paints and Coatings testing Manual, 14th Edition ed., Gardner BYK, 2012.
- [11] F. Karakas e M. Çelik, "Effect of quantity and size distribution of calcite filler on the quality of water borne paints," *Progress in Organic Coatings* vol. 74, pp. 555-563, 29 Fevereiro 2012.
- [12] C. Hare e R. Beck, "Extenders," 2001.
- [13] "Imerys Minerals," 26 Fevereiro 2014. [Online]. Available: <http://www.imerys-perfmins.com/dolomite/eu/dolomite.htm>. [Acedido em 21 Fevereiro 2015].
- [14] E. C. Company, Optifilm enhancer300, 2005.
- [15] A. M. Ramos, Apontamentos da disciplina Ciência dos Polímeros,, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 2012.
- [16] B. Chemical, "Practical Guide to Rheology Modifiers," [Online]. Available: [http://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1\\_556343](http://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_556343). [Acedido em Fevereiro 2015].
- [17] J. W. Mayer e . P. I. Kuniholm, The Science of Paintings, EUA: Springer-Verlag, 2000.
- [18] C. Weiner, "Improved Acquisition Technique of Underdrawings in Oil-Paintings Using IR-Reflectography," Center for Imaging Science , Rochester Institute of Technology, Nova Iorque, EUA, Maio 1998.
- [19] "Base dados produtos Resiquimica," 2015.
- [20] C. Europeia, "Decisão da Comissão que estabelece os critérios ecológicos para a atribuição do rótulo ecológico comunitário a tintas e vernizes para interiores e exteriores," *Jornal Oficial da União Europeia*, vol. 181, pp. 45-73, 2009.
- [21] J. S. Kougoulis, . R. Kaps, . O. Wolf, B. Walsh, . K. Bojczuk e T. Crichton, "Revision of EU European Ecolabel and Development of EU Green Public Procurement Criteria for Indoor and," Fevereiro 2012.
- [22] N. Araújo, "Consumo Ambiental- Rótulos Ecológicos," *AEP Ambiente*, vol. 52, 2001.

- [23] U. d. A. Ana Paula Martinho, "Ecodesign e Rótulos Ecológicos," 2005. [Online]. Available: [http://w3.ualg.pt/~lnunes/Textosdeapoio/Disciplinas/Gestao\\_Aud/GAA7.pdf](http://w3.ualg.pt/~lnunes/Textosdeapoio/Disciplinas/Gestao_Aud/GAA7.pdf). [Acedido em 17 Janeiro 2015].
- [24] J. Kennedy e C. J. Knill, "The Chemistry and Physics of Coatings," Cambridge, Alastair Marrion, Royal Society of Chemistry, 1995, pp. 46-47.
- [25] D. E. Paints, "Tech sheet: cold weather painting," Julho 2014. [Online]. Available: [https://de-production-media.s3.amazonaws.com/uploads/techinal\\_bulletins/54ac433a6137650002030000/TechSheet\\_coldWeatherPainting.pdf](https://de-production-media.s3.amazonaws.com/uploads/techinal_bulletins/54ac433a6137650002030000/TechSheet_coldWeatherPainting.pdf). [Acedido em 21 Fevereiro 2015].
- [26] "Imerys Performance Minerals," 3 2011. [Online]. Available: [http://www.imerys-perfmins.com/uploadfiles/437/PFME-PC007\\_Product\\_Overview\\_2012\\_Oct.pdf](http://www.imerys-perfmins.com/uploadfiles/437/PFME-PC007_Product_Overview_2012_Oct.pdf). [Acedido em 21 Fevereiro 2015].
- [27] P. Alua, *Dissertação de Mestrado: "Optimização da opacidade de tintas aquosas"*, Lisboa: Instituto Superior Técnico, Julho, 2012.

## **Anexos**



## Índice

Anexo A: Descrição dos métodos de ensaio aplicados na produção das tintas em estudo .....	73
7.1.1 Teor em sólidos .....	73
7.1.2 Viscosidade Stormer.....	73
7.1.3 Viscosidade Brookfield .....	74
7.1.4 Viscosidade ICI-Cone & Plate .....	74
7.1.5 pH.....	75
7.1.6 Densidade .....	75
7.1.7 Aplicabilidade de revestimentos .....	75
7.1.8 Aspeto de Aplicação/Lacagem .....	76
7.1.9 Parâmetros L*a*b .....	76
7.1.10 Brilho Especular de revestimentos .....	77
7.1.11 Razão de contraste de revestimentos .....	77
7.1.12 Rendimento a 98% .....	77
7.1.13 Tensão de Película .....	78
7.1.14 Fissuração a espessuras elevadas ( <i>Mud-cracking</i> ) de revestimentos .....	79
7.1.15 Resistência à esfrega húmida revestimentos-Ciclos (7 dias) .....	79
7.1.16 Resistência à esfrega húmida revestimentos- perda de espessura .....	80
7.1.17 Envelhecimento em QUV .....	81
7.1.18 Estabilidade acelerada à armazenagem.....	82
Anexo B: Aplicabilidade-MR516 e Aspeto da Aplicação- MR505 .....	83
Anexo Confidencial .....	85



## Anexo A: Descrição dos métodos de ensaio aplicados na produção das tintas em estudo

Todos os métodos em seguida descritos são retirados da base de dados do Laboratório ATA da Resiquímica.

### 7.1.1 Teor em sólidos

O objetivo deste ensaio é determinar o conteúdo em constituintes não-voláteis ou a quantidade de sólidos que fica após sujeita a condições de ensaio especificadas. O resíduo sólido foi determinado através do seguinte procedimento: pesaram-se 1,0 a 2,0 g das tintas formuladas em cápsulas de metal previamente secas (com o cuidado de distribuir uniformemente as amostras nas cápsulas). De seguida, estas foram colocadas na estufa a 105°C durante 1 hora. Após se cumprirem as condições de secagem, foi esperado o tempo suficiente para que as cápsulas arrefecessem até à temperatura ambiente. Por fim, as cápsulas com as amostras foram pesadas. O resíduo sólido foi determinado pela seguinte equação:

$$\% RS = \frac{B - A}{C}$$

*A – peso em g da cápsula vazia B – peso em g da cápsula cheia com a amostra*

*C – peso em g da amostra colocada*

### 7.1.2 Viscosidade Stormer

O viscosímetro Stormer digital mede a viscosidade do material com base na massa de amostra requerida para manter a haste mergulhada com uma rotação de 200 rpm. O resultado final é apresentado em unidades Krebs (KU), sendo necessário multiplicar por um fator corretivo.

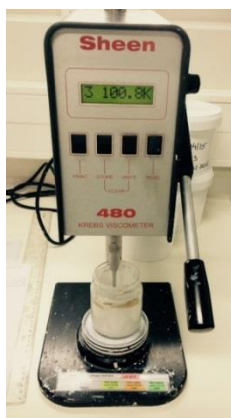


Figura 0.1-Viscosímetro de Stormer

### 7.1.3 Viscosidade Brookfield

Esta viscosidade é medida num viscosímetro de Brookfield e está relacionada com a viscosidade dinâmica de líquidos. Seleciona-se a haste em função da velocidade esperada, ou mais especificamente, da viscosidade esperada da amostra. Na determinação da viscosidade é ainda necessário multiplicar o valor lido por um fator corretivo que depende da haste. O resultado final da viscosidade Brookfield é expresso em mPa.s.



Figura 0.2- Viscosímetro de Brookfield

### 7.1.4 Viscosidade ICI-Cone & Plate

É medida a viscosidade dinâmica no viscosímetro rotacional de cone e placa a um gradiente de velocidades elevado. Consegue medir a viscosidade para altas tensões de cisalhamento. A viscosidade de ICI indica a resistência ao fluxo durante a pintura, ou seja, aos movimentos rápidos da trincha ou do rolo. A gama de medição é entre os 0-10 Poise.

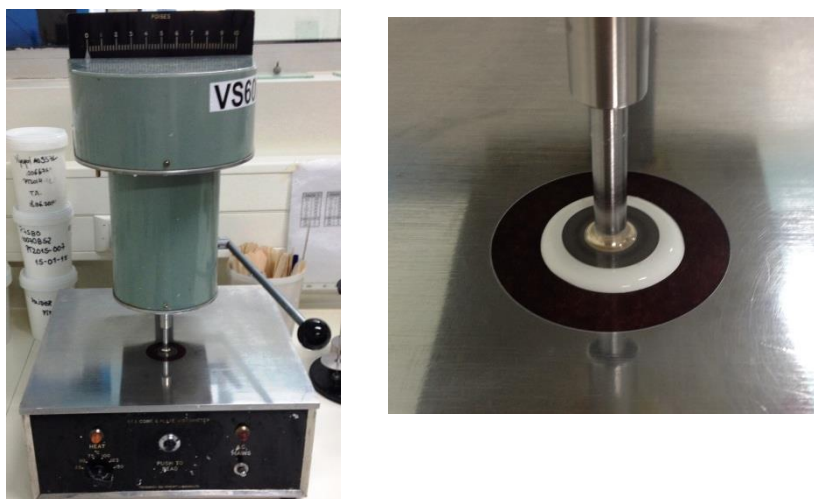


Figura 0.3- Viscosímetro ICI- Cone e Placa



### 7.1.5 pH

É necessário ter um pH superior a 8,0 para se garantir a atuação da emulsão, dos agentes dispersantes e dos espessantes. A determinação deste parâmetro é feita através de um eletrodo combinado, que lê diretamente o pH na amostra. O pH é dado pelo simétrico do logaritmo decimal da atividade do íon  $H^+$ :

$$pH = -\log(H^+)$$

### 7.1.6 Densidade

A densidade pode ser medida através de um picnômetro de aço inoxidável. Preenche-se o picnômetro com a tinta a analisar, evitando a formação de bolhas de ar para que não existam espaços vazios no seu interior. Após a colocação da tampa, a tinta tem de ser visível pelo seu orifício, para garantir que todo o volume do picnômetro está completo com tinta. Este é então pesado e a densidade é dada pela expressão:

$$d = \frac{P_c - P_v}{V}$$

Em que  $P_c$  é o peso do picnômetro cheio da amostra a testar (g),  $P_v$  é o peso do picnômetro vazio (g) e  $V$  é o volume do picnômetro ( $cm^3$ ).



Figura 0.4- Picnômetro

### 7.1.7 Aplicabilidade de revestimentos

Este método tem como objetivo avaliar as características da aplicabilidade de um revestimento sobre um substrato. Sobre uma placa de *eterboard* previamente preparado, aplicam-se três demãos da tinta (segundo MR 500). Avalia-se a aplicabilidade do revestimento de acordo com a facilidade de espalhamento e a formação de bolhas de ar ou salpicos. O resultado final é dado pela classificação da aplicabilidade de um revestimento efetuada de acordo com a escala: boa/razoável/má.

### 7.1.8 Aspeto de Aplicação/Lacagem

O aspeto da aplicação é avaliado através da aplicação de três demãos da tinta numa placa de *eterboard*. Após secagem do revestimento, avalia-se o aspeto da aplicação de acordo os seguintes critérios: fissuras, micro espumas, escorrimento, bolhas de ar e uma deficiente cobertura.

Quanto à Lacagem, esta indica a capacidade da tinta para nivelar. Experimentalmente é aplicado um filme com um aplicador em espiral para, após secagem, avaliar o nivelamento do filme.

Os dois ensaios são avaliados da mesma maneira: O resultado final é dado por uma classificação de acordo com uma escala de 0 a 5, em que 0 corresponde a um valor ótimo (sem irregularidades de superfície) e 5 corresponde a um valor péssimo (com acentuadas irregularidades de superfície).

### 7.1.9 Parâmetros $L^*a^*b$

Este método determina a cor do revestimento através dos parâmetros Lab com o Espectrofotómetro BYK Gardner.

Sobre uma placa de vidro é aplicado um filme de revestimento com uma espessura húmida de 300  $\mu\text{m}$  que seca durante 24 horas na sala de temperatura e humidade controladas. Após as 24h, determinam-se os parâmetros Lab com o Espectrofotómetro BYK Gardner.



Figura 0.5- Espectrofotómetro *BYK-Gardner* e filme de tinta em placa de vidro

#### **7.1.10 Brilho Especular de revestimentos**

O brilho especular é avaliado com um medidor de brilho, que faz a medição a diferentes ângulos de incidência (20°, 60° e 85°)

O medidor de brilho baseia-se na medição precisa da componente especular da luz refletida. Existe uma fonte de luz, que é usualmente um pequeno filamento incandescente (lâmpada) colocado no ponto focal da lente. E ainda uma lente recetora com uma abertura no plano focal seguida de um detetor de iluminação. O ângulo especular determina a magnitude da luz refletida.

Experimentalmente, aplica-se um filme de 300 µm de espessura sobre uma placa de vidro. Do mesmo modo que os métodos anteriores, após 24 horas de secagem a temperatura e humidade controladas, o brilho é dado pela média das três leituras efetuadas.

#### **7.1.11 Razão de contraste de revestimentos**

A razão de contraste é uma das características do poder de cobertura de um revestimento, e consiste no quociente entre a luz refletida na zona preta e na zona branca, numa carta de contraste. O método de ensaio das cartas de contraste tem baixa repetibilidade e bastante incerteza associada [7]

Neste método, aplica-se um filme de 100 µm de espessura com um aplicador quadrangular num filme de poliéster. Após 24 horas de secagem na sala de temperatura e humidade controladas recorre-se ao espectrofotómetro BYK Gardner para obter a razão de contraste, colocando o filme sob a carta de contraste. É ainda medida a espessura do filme através do medidor de espessura Micro-TRI-Gloss µm.

#### **7.1.12 Rendimento a 98%**

O poder de cobertura traduz-se na taxa de espalhamento à qual a opacidade do filme é suficiente para cobrir completamente a carta de contraste, ou seja, apresentar uma razão de contraste de 98 %. O método de ensaio de Rendimento a 98% serve então para avaliar o poder de cobertura.

O procedimento de aplicação de tintas em substratos de teste preto/branco (neste caso, cartas de contraste) consiste em aumentar a quantidade de tinta em pequenos incrementos até se chegar a uma cobertura completa ou seja, na qual a quantidade de contraste visual seja considerada insignificante

Experimentalmente, sobre 4 cartas de contraste, previamente pesadas na balança analítica, é aplicado um filme de revestimento com espessuras húmidas de 100 µm, 200 µm, 300 µm e 400 µm, respetivamente. Estes filmes secam durante 24 horas na sala de temperatura e humidade controlada e é medida a razão de contraste de cada um com o espectrofotómetro BYK Gardner.



Figura 0.6- Carta de contraste com um filme de 300 µm de espessura aplicado

São seleccionadas as cartas de contraste para que o intervalo de leituras da razão de contraste contenha o valor de 98,0% e, em seguida, é cortado e pesado um provete de filme com as dimensões de 4cm x 4 cm de cada uma das cartas de contraste seleccionadas.

O rendimento a opacidade definida, expresso em m<sup>2</sup>/l, é dado pela seguinte expressão (método de ensaio MR534):

$$RendimentoRC\% = \frac{A_p \times d \times RS}{M_{PR} - M_{PNR}} \quad M_{PNR} = \frac{A_p \times P_{CC}}{A_{CC}}$$

$A_p$ - Área do provete (16 cm<sup>2</sup>)

$d$ - Densidade do revestimento

$RS$ - Resíduo sólido do revestimento

$M_{PR}$ - Massa do provete revestido

$M_{PNR}$ - Massa do provete não revestido

$P_{CC}$ - Peso da carta de contraste não revestida

$A_{CC}$ -Área da carta de contraste (154,875 cm<sup>2</sup>)

### 7.1.13 Tensão de Película

Sobre uma película de *Polyester*, é aplicado um filme de revestimento com uma espessura húmida de 300 µm. Após 24 horas de secagem a temperatura e humidade controladas, a tensão de película é avaliada numa escala de 0 a 5, em que 0 corresponde a um valor ótimo (não apresenta curvatura, nenhuma tensão de película) e 5 corresponde um valor péssimo (película toda enrolada, tensão máxima de película).

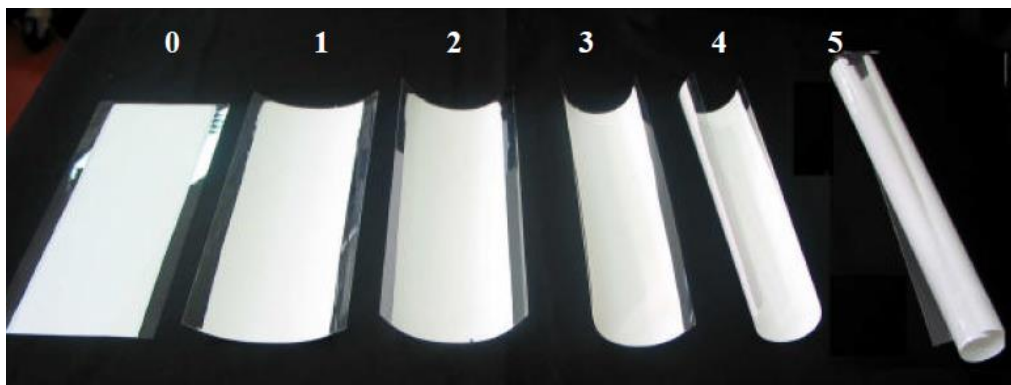


Figura 0.7- Avaliação da tensão de película (Adaptado de MR577)

#### 7.1.14 Fissuração a espessuras elevadas (*Mud-cracking*) de revestimentos

O teste do *Mud-cracking* serve para verificar a existência de fissuras com espessuras elevadas de revestimentos. Para isto, é aplicada uma quantidade de tinta na parte mais funda de um bloco metálico (*Meier Gauge*) que é arrastada para a parte menos funda, com a ajuda de uma rasoira.

Após 24 horas de secagem a temperatura e humidade controladas, o filme é avaliado a olho nu quanto a fissuras, desde a parte menos espessa para a mais espessa. Através da leitura da escala lateral do bloco metálico obtém-se a espessura de filme húmido que corresponde ao local a partir do qual aparece fissuração do revestimento. É ainda medida a espessura de filme seco, utilizando o aparelho longitudinalmente sobre o bloco metálico. Idealmente, para tintas de interior, o filme deve estar perfeito, sem fissuras, até 400  $\mu\text{m}$  de filme seco. Para tintas de exterior, o filme deve estar perfeito até valores de 900  $\mu\text{m}$  de filme seco.



Figura 0.8- Bloco metálico *Meier Gauge* com filme de tinta contendo fissuras

#### 7.1.15 Resistência à esfrega húmida revestimentos-Ciclos (7 dias)

Sobre uma folha *Leneta*, aplica-se um filme de revestimento com uma espessura húmida de 300  $\mu\text{m}$ . Deixa-se secar este filme durante 7 dias na sala de temperatura e humidade controladas. A folha *Leneta* com o revestimento é então colocada no aparelho de esfrega sobre uma placa de vidro de 0,5 mm de espessura, centrada e presa com grampos. A frequência da

escova utilizada é de  $37 \pm 2$  ciclos/minuto, e o caudal da solução de Marlon (dodecilbenzenosulfonato de sódio a 0,25 %) utilizada na esfrega é de aproximadamente 1 ml/min.

O aparelho é desligado quando, na zona central de comprimento da folha *Leneta*, aparecem duas riscas pretas contínuas de 10 cm de comprimento e 2 a 3 mm de largura, resultantes do desgaste provocado pela escova. A resistência à esfrega húmida é o número de ciclos de passagem da escova necessários para remover o revestimento. Se não se verificar o desgaste do revestimento ao fim de 5000 ciclos, considera-se que o revestimento em causa é resistente à esfrega húmida. No caso de o filme se desgastar antes dos 5000 ciclos, é avaliado o desgaste com uma escala qualitativa.

#### 7.1.16 Resistência à esfrega húmida revestimentos- perda de espessura

Este método é igual ao anterior (9.1.15), exceto que são aplicados três filmes de revestimento com uma espessura húmida de 400  $\mu\text{m}$ . Após os 7 dias de secagem, as folhas de *Leneta* são pesadas para se conhecer o peso antes da esfrega húmida.



Figura 0.9- Desgaste num filme submetido a Esfrega húmida

É utilizado o mesmo aparelho de esfrega com um utensílio de esfrega cinzento com as dimensões de 90 mm x 39 mm. Cada esfregão é utilizado uma única vez para cada revestimento. Executam-se 200 ciclos e depois retira-se a *Leneta* e passa-se imediatamente por água. Após 7 dias de secagem na sala de temperatura e humidade controladas, pesa-se o provete ensaiado, tendo o cuidado de enrolá-lo de modo a caber na balança analítica. Mede-se ainda o comprimento de esfrega na folha *Leneta*.

A perda média na espessura seca do filme, em micrómetros, é dada pelas seguintes expressões:

$$L_{dft} = \frac{L}{\rho_{nv}} = \frac{m_1 - m_2}{A} \times \frac{1}{\rho_{nv}}$$

$$A = \frac{W \times S}{10^6}$$

$L_{dft}$  – Perda média na espessura de película do revestimento (em micrómetros)

L – Perda média na massa do revestimento por unidade de área (em gramas/metro<sup>2</sup>)

$\rho_{nv}$  – Massa volúmica da matéria não volátil do revestimento (em gramas/mililitro)

$m_1$  – Massa inicial da folha *Leneta* revestida (em gramas)

$m_2$  – Massa final da folha *Leneta* revestida após 200 ciclos de esfrega (em gramas)

S – Comprimento de esfrega (em milímetros)

W – Largura do utensílio de esfrega (em milímetros) = 39 mm

O resultado final é dado pela média das determinações efetuadas, quando concordantes a 15%, para a perda média na espessura seca do filme, expressa em micrómetros (mm). A classificação quanto à resistência à esfrega húmida do revestimento é realizada de acordo com a seguinte escala:

Classe 1:  $L_{dft} < 5$  mm a 200 ciclos de esfrega

Classe 2:  $5 \leq L_{dft} < 20$  mm a 200 ciclos de esfrega

Classe 3:  $20 \leq L_{dft} < 70$  mm a 200 ciclos de esfrega

Classe 4:  $L_{dft} < 70$  mm a 40 ciclos de esfrega

Classe 5:  $L_{dft} \geq 70$  mm a 40 ciclos de esfrega

#### **7.1.17 Envelhecimento em QUV**

Este método tem como objetivo avaliar a resistência de revestimentos à ação de um envelhecimento artificial acelerado resultante da exposição a um determinado número de ciclos de condensação e de raios ultravioleta em QUV.

Sobre duas placas de alumínio, aplicam-se dois filmes de revestimento de espessura húmida de 200  $\mu$ m, segundo a tabela abaixo indicada, e deixa-se secar este filme na sala de temperatura e humidade controladas durante 7 dias.

A câmara de QUV tem ciclos automáticos com as seguintes condições: período de 4 horas de ultravioleta a ca. 60°C (lâmpadas UVA 340), seguido de um outro período de 4 horas de condensação a ca. 45°C.

Numa das placas de alumínio aplicadas com o revestimento a testar, determinam-se os parâmetros L, a e b (segundo MR 515), assim como o brilho (segundo MR 504). Coloca-se essa placa de alumínio na câmara de QUV (vertical) e iniciar o teste, deixando-se a outra placa de alumínio na sala climatizada, para posterior comparação visual.

Prossegue-se com os ensaios de envelhecimento artificial até perfazer 84 ciclos correspondentes a 28 dias (672 horas).

Posteriormente, retira-se a placa de alumínio da câmara de QUV e determina-se a variação de cor (segundo MR 515), relativamente à medição inicial, assim como o brilho (segundo MR 504).

Verifica-se ainda se há alterações de superfície- fissuração, crateras, gizamento, empolamento e bolhas de ar- comparativamente à placa que ficou na sala climatizada e classificam-se as alterações de superfície (segundo MR 503). Os resultados finais são dados pelas leituras efectuadas para o amarelecimento (Db) e variação de cor (DE), expressos em unidades arbitrárias (u.a.), pela média das leituras efetuadas para o brilho especular, expresso em unidades de brilho (ub).

#### **7.1.18 Estabilidade acelerada à armazenagem**

As tintas não são imediatamente utilizadas após serem fabricadas, logo devem permanecer estáveis durante o período de armazenamento, desde os armazéns da fábrica até chegar ao consumidor. O ensaio de estabilidade acelerada à armazenagem permite simular a estabilidade de uma tinta quando sujeita a condições mais agressivas de armazenagem durante um período de 28 dias e numa estufa a 50°C.

Depois de se medirem as viscosidades iniciais da tinta, coloca-se alguma quantidade da mesma num copo separado que é fechado hermeticamente e colocado na estufa. Após os 28 dias, retira-se a amostra da estufa e esta é colocada na sala climatizada durante 24 horas. São então observadas as alterações que ocorreram, verificando-se em primeiro lugar se há uma separação de fases, denominada de Sinerese, e medindo a altura dessa separação. A amostra é homogeneizada e são medidas novamente as viscosidades Stormer, Brookfield e ICI e o pH. O produto é considerado estável se não houver uma variação de viscosidade superior a 20 % após os 28 dias. Caso se dê a formação de gel ou a viscosidade não seja medível, a tinta é considerada instável.



## Anexo B: Aplicabilidade-MR516 e Aspeto da Aplicação- MR505

Tabela B.0.1- Resultados dos ensaios MR516 e MR503 na TIE

	M	O	Q
<b>Aplicabilidade</b>			
(B–boa; R–razoável; M-má)	B	B	B
<b>Aspecto da aplicação <sup>1</sup></b>			
Fissuração	0	0	0
Escorrimento	0	0	0
Microespumas	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0
Cobertura	0	1	0

<sup>1</sup> 0 – Ótimo; 5 – Péssimo

Tabela B.0.2- Resultados dos ensaios MR516 e MR503 na TM

	F	G	H
<b>Aplicabilidade</b>			
(B–boa; R–razoável; M-má)	B	B	B
<b>Aspecto da aplicação <sup>1</sup></b>			
Fissuração	0	0	0
Escorrimento	0	0	0
Microespumas	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0
Cobertura	0	0	0

<sup>1</sup> 0 – Ótimo; 5 – Péssimo



## Anexo Confidencial

Tabela Confidencial 1- Constituição das formulações finais da TIE comparadas com a formulação da RQ  
(expressas em partes por peso)

Constituintes	M	O	Q	Formulação RQ
Água	29,85	29,85	29,8	29,9
Calgon N	0,2	0,2	0,2	0,1
Natrosol HHBR 250	0,45	0,45	0,5	0,5 a)
Additol VXW 6200	0,4	0,4	0,4	0,4
Preventol BM5	0,2	0,2	0,2	0,2
Preventol A17-D	0,4	0,4	0,4	0,7
Additol VXW 6393	0,15	0,15	0,15	0,15
Soda a 10 %	1,0	1,0	1,0	0,20 b)
Ti-Pure R 706	13,0	13,0	13,0	11,0
Talco OXO	8,0	7,0	7,0	---
Alusil ET	2,0	2,0	2,0	---
Polestar 200 P	---	---	---	6,0
Omyacarb 2 Extra	---	---	4,0	16,65
Omyacarb 5 Extra	10,0	10,0	10,0	17,0
Omyacarb Extra CL	2,0	3,0	---	---
Branco fixo	5,0	5,0	4,0	---
Dolomita	3,0	3,0	3,0	---
Additol VXW 6393	0,15	0,15	0,15	0,15
Polidisp 7241 ca 55%	23,0	23,0	23,0	15,45
Texanol	1,2	1,2	1,2	1,2
White Spirit	---	---	---	0,4
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

a) Wekcelo HEC 30000 B   b) Amónia a 25%

Tabela Confidencial 2- Constituição das formulações finais da TM comparadas com a formulação TM da RQ (expressas em partes por peso)

Constituintes	F	G	H	TM RQ
Água	36,85	34,85	34,85	38,25
Calgon N	0,2	0,2	0,2	0,2
Natrosol HHBR 250	0,5	0,5	0,5	0,50 a)
Additol VXW 6200	0,35	0,35	0,35	0,35
Preventol BM5	0,2	0,2	0,2	0,2
Preventol A17-D	0,4	0,4	0,4	0,7
Additol VXW 6393	0,15	0,15	0,15	0,15
Soda a 10 %	1,0	1,0	1,0	0,20 b)
Ti-Pure R 706	9,0	9,0	9,0	8,6
PoleStar 200 P	2,0	2,0	2,0	7,5
Talco OXO	5,0	5,0	5,0	---
Omyacarb 2 Extra	15,0	15,0	15,0	18,0
Omyacarb Extra CL	10,0	9,0	9,0	---
Omyacarb 5 Extra	---	3,0	2,0	14,0
Branco fixo	2,0	2,0	2,0	---
Dolomita	3,0	3,0	4,0	---
Anti-espuma	0,15	0,15	0,15	0,15
Polidisp 7241 ca 55%	13,0	13,0	13,0	10,0
Texanol	1,2	1,2	1,2	0,8
White Spirit	---	---	---	0,4
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

a) Wekcelo HEC 30000 B b) Amónia a 25%